

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-054025

(43)Date of publication of application : 19.02.2004

(51)Int.Cl.

G03C 7/407  
G03C 1/035  
G03C 1/74  
G03C 7/392  
G03C 7/42  
G03C 11/00*English Abstract of  
Document 6)*

(21)Application number : 2002-212675

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 22.07.2002

(72)Inventor : OCHIAI YOSHIRO  
YOSHIDA KAZUAKI

## (54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC MATERIAL AND METHOD FOR FORMING COLOR PICTURE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silver halide color photographic material by which a photograph having less uneven concentration in a finished picture is obtained at high productivity and low cost even if high-speed conveyance processing for exposure and development processing is applied to the photographic material in a sheet form and a method for forming a picture.

SOLUTION: The silver halide color photographic material contains a 1-phenyl-5-mercaptotetrazole derivative and high silver chloride-type silver halide particles in an emulsion layer. The method for forming the color picture applies high-temperature quick processing in a high-speed sheet conveyance system to the photographic material.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(15) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願番号

特開2004-54025

(P2004-54025A)

(13) 公開日 平成16年2月19日(2004.2.19)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>		F 1		テーマワード (参考)	
G03C	7/407	G03C	7/407		2H016
G03C	1/035	G03C	1/035	B	2H023
G03C	1/74	G03C	1/035	C	
G03C	7/392	G03C	1/74		
G03C	7/42	G03C	7/392	A	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (金 52 頁) 最終頁に続く					
(21) 出願番号 特開2002-212675 (P2002-212675)		(71) 出願人 000006201			
(22) 出版日 平成14年7月22日 (2002.7.22)		富士写真フイルム株式会社 神奈川県横浜市中区2-1-0 鶴田			
		(74) 代理人 100105647 弁理士 小島 昌平			
		(74) 代理人 100105474 弁理士 本多 弘博			
		(74) 代理人 100102589 弁理士 市川 利光			
		(74) 代理人 100115197 弁理士 高橋 隆			
		(74) 代理人 100060943 弁理士 黒字 百合子			
最終頁に続く					

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料及びカラー画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 感光材料をシート形態で高速搬送処理を行って露光及び現像処理した場合でも仕上がり画像に濃度ムラが少ない写真が高生産性でかつ安価に得られるハロゲン化銀カラー写真感光材料及びそれを用いた画像形成方法を提供すること。

【解決手段】 乳剤層が1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール誘導体と高塩化銀型ハロゲン化銀粒子を含むハロゲン化銀カラー写真感光材料、及び該感光材料を高速シート搬送方式で高温迅速処理するカラー画像形成方法。

【選択項】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

支持体上にイエロー色素形成カブラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成緑感光性カブラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カブラー含有赤感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に対して、シート状の裁断と、像撮露光を行なった後、カラー染色現像工程、漂白定着工程、及びリンス工程を含む現像処理を施す画像形成方法であって、かつ露光現像工程の搬送速度が  $27.8 \text{ mm/秒}$  以上  $100 \text{ mm/秒}$  以下で、該漂白定着工程が  $1 \text{ 秒}$  以上  $30 \text{ 秒}$  以下であり、さらに該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層が下記一般式 (I) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含有した塩化銀含有率が  $90 \text{ モル\%}$  以上のハロゲン化銀乳剤を含んでいることを特徴とするカラー画像形成方法。

## 【化 1】

## 一般式 (I)



(一般式 (I) 中、M はカチオンを表す。R は原子価が  $100$  以下の原子又は原子量の総和が  $100$  以下の基を表す。)

## 【請求項 2】

ハロゲン化銀乳剤層が、塩化銀含有率が  $90 \text{ モル\%}$  以上で、かつ沃化銀含有率が  $0.05 \text{ モル\%}$  以上  $1 \text{ モル\%}$  以下のハロゲン化銀粒子を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のカラー画像形成方法。

## 【請求項 3】

ハロゲン化銀カラー写真感光材料の搬送設置量が  $0.01 \text{ g/m}^2$  以上  $0.45 \text{ g/m}^2$  以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のカラー画像形成方法。

## 【請求項 4】

像撮露光後シート状の形態で搬送ローラーによって  $27.8 \text{ mm/秒}$  以上  $100 \text{ mm/秒}$  以下の搬送速度で搬送されながらカラー染色現像工程、 $1 \text{ 秒}$  以上  $30 \text{ 秒}$  以下の漂白定着工程、及びリンス工程を含む現像処理を経ることによりカラー画像を形成する高速シート搬送用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、かつイエロー色素形成カブラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成緑感光性カブラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カブラー含有赤感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有し、さらに該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層が下記一般式 (I) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含有した塩化銀含有率が  $90 \text{ モル\%}$  以上のハロゲン化銀乳剤を含むことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## 【化 2】

## 一般式 (I)



(一般式 (I) 中、M はカチオンを表す。R は原子量が 100 以下の原子又は原子量の総和が 100 以下の基を表す。)

## 【請求項 5】

ハロゲン化銀乳剤中のハロゲン化銀粒子が、塩化銀含有率が 90 モル% 以上で、かつ沃化銀含有率が 0.05 モル% 以上 1 モル% 以下であることを特徴とする請求項 4 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## 【請求項 6】

総塗布量が  $0.01 \text{ g/m}^2$  以上  $0.45 \text{ g/m}^2$  以下であることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料及びそれを用いたカラー画像形成方法に関するものであり、詳しくは高速露光処理に適したハロゲン化銀カラー写真感光材料及びそれを用いたカラー画像形成方法に関する。特にシート形態で高速露光処理したときに濃度ムラが少ないハロゲン化銀カラー写真感光材料及びそれを用いたカラー画像形成方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、写真処理サービス業界においては、カラーネガ、リバーサル感光材料ならびにデジタルカメラ等からカラープリントを得るためのカラープリントシステムが、プリント画像処理を専門に行うラボ（カラー現像所）ばかりでなく写真店等でも広く普及してきている。このカラープリントシステムの露光方法は、カラーネガ等のフィルムの投影光をカラーペーパーに入射して感光材料を面露光する、いわゆる直接（アナログ）露光方式が主流であったが、デジタルカメラからカラープリントを得ることのできるデジタル露光を利用する焼付装置、すなわちフィルムに記録された画像を光学的に読み取り、その情報をデジタル信号化し画像処理を施した後に、この画像データに応じて変調した記録光によって走査露光して画像を記録するデジタル露光方式が実用化され、広く普及されつつある。

## 【0003】

これらのデジタル露光方式のカラープリントシステムにおいては、感光材料はロール状に巻かれており、マガジンと呼ばれる取りだしスリット付きロール収納容器に装填され、ロール状感光材料は、使用に際してすっとから引き出されて推進される。従来、感光材料は搬送途中で切断されことなくロール形態で露光及び現像処理が行われ、乾燥後に所望の長さで切断されて 1 枚のプリントを得るいわゆるロール搬送方式によりカラープリントが作製された。この方式では、プリント 1 枚ごとの境界を明示するためのコマ情報形成する必要があり、その部分が無駄になってしまう。

## 【0004】

このため最近では感光材料を予めプリントサイズに切断してシート状とした後に露光およ

び現像処理が行われるシート搬送方式を採用したカラープリントシステムが実用化され始めている。この搬送方式においては、シート状に切断された感光材料は、搬送ローラー対、およびベルトコンベアによる搬送方法の両方式を採用することにより走査露光ムラのない搬送が行われ、その後現像処理される。現像処理工程ではシート状の感光材料が搬送ローラー対により搬送される。このようなカラープリントシステムに望まれることとして、時間あたりのプリント出力数が多く、またこの様な生産性の高いシステムが比較的コンパクトな装置で実現できることが好ましい。このため現像処理工程の搬送速度は従来と比較して高速化したシステムに代わりつつある。

【0005】

しかし、このような搬送速度の高速化は、カラー感光材料すなわちカラーペーパーに対しては、一層の高照度露光適性と、現像処理安定性及び迅速処理性が求められる。この要請に対しては、例えばハロゲン化銀乳剤の相反則特性の改良、カプラーの現像主薬酸化体と効率的なカップリング反応により発色するためのカプラーおよびカプラー分散物による改良、これらを含む感光材料全体の設計に及ぶ改良などが当業界で検討されてきた。しかしながら、上記カラー現像処理システムに求められる生産性や取り扱い性のさらなる向上のためには、上記改良努力にもかかわらず、なお感光材料および現像処理システム面の改善が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、上記した市場の要請に応えるものであり、具体的には、感光材料をシート形態で高速搬送処理を行なって現像処理した場合でも仕上がり画像に濃度ムラが少ないカラープリントが得られ、しかも高生産性でかつ安価にカラープリントが得られるハロゲン化銀カラー写真感光材料及びそれを用いた画像形成方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

前記の本発明の課題は、以下の感光材料及び画像形成方法によって解決される。すなわち、本発明は、以下の通りである。

1. 支持体上にイエロー色素形成カプラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成緑感光性カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有赤感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一つ層ずつからなる写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に対して、シート状の露光と、露光露光を行なった後、カラー発色現像工程、漂白定着工程、及びリンス工程を含む現像処理を施す画像形成方法であって、かつ該現像処理工程の搬送速度が2.7. 8mm/秒以上10.0mm/秒以下で、該漂白定着工程が1秒以上3.0秒以下であり、さらに該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が下記一般式(1)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種を含有した塩化銀含有率が90モル%以上のハロゲン化銀乳剤を含んでいることを特徴とするカラー画像形成方法。

【0008】

【化3】

一般式(1)



【0009】

一般式(1)において、Mはカチオンを表す。Rは原子量が100以下の原子又は原子量の総和が100以下の基を表す。

【0010】

2. ハロゲン化銀乳剤層が、塩化銀含有率が90モル%以上で、かつ沃化銀含有率が0.05モル%以上1モル%以下のハロゲン化銀粒子を含むことを特徴とする上記1に記載のカラー画像形成方法。

3. ハロゲン化銀カラー写真感光材料の総塗設銀量が、 $0.01\text{ g/m}^2$ 以上 $0.45\text{ g/m}^2$ 以下であることを特徴とする上記1または2に記載のカラー画像形成方法。

【0011】

4. 像増感光後シート状の形態で搬送ローラーによって $2.7.8\text{ mm/秒}$ 以上 $100\text{ mm/秒}$ 以下の搬送速度で搬送されながらカラー染色現像工程、1秒以上30秒以下の漂白定着工程、及びリンス工程を含む現像処理を経ることによりカラー画像を形成する高温シート搬送カラー処理用のハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、かつイエロー色素形成カプラー含有有感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成緑感光性カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有赤感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有し、さらに該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層が下記一般式(1)で表される化合物から選ばれた少なくとも1種を含む塩化銀含有率が90モル%以上のハロゲン化銀乳剤層を含むことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0012】

【化4】

一般式(1)



【0013】

一般式(1)において、Mはカチオンを表す。Rは原子量が100以下の原子又は原子量の総和が100以下の基を表す。

【0014】

5. ハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀粒子が、塩化銀含有率が90モル%以上で、かつ沃化銀含有率が0.05モル%以上1モル%以下であることを特徴とする上記4に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

6. 総塗設銀量が $0.01\text{ g/m}^2$ 以上 $0.45\text{ g/m}^2$ 以下であることを特徴とする上記4または5に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0015】

7. ハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀粒子が、式(AuCh1)、式(AuCh2)及び式(AuCh3)で表される化学増感剤の少なくとも一つで化学増感されていることを特徴とする上記4～6のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

式(AuCh1)  $R_1-X-M-CHAu$

式(AuCh2)  $W_1W_2C=CR_2CHAu$

式(AuCh3)  $W_3-E-CHAu$

ここで、AuはAu(1)を表し、Chは硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表し、Mは置換または無置換のメチレン基を表し、Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子、NR<sub>2</sub>

を表し、R<sub>1</sub>は、Xと結合して分子を構成する原子団を表し、R<sub>1</sub>とMは互いに結合して環を形成してもよい。また、R<sub>3</sub>及びW<sub>2</sub>は、置換基を表し、W<sub>1</sub>及びW<sub>3</sub>はハメットの置換基定数 $\sigma$ のp値が正の値である電子吸引性基を表す。Rは置換もしくは無置換のエチレン基を表す。

【0016】

8. ハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀粒子が、イリジウム化合物を含有していることを特徴とする上記4〜7のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0017】

9. 反射支持体上にハロゲン化銀乳剤層が設けられていることを特徴とする上記4〜8のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0018】

【発明の實施の形態】

以下に本発明について詳しく説明する。

はじめに、本発明で用いられる高塩化銀型ハロゲン化銀乳剤について説明する。本発明で用いられるハロゲン化銀乳剤は、一般式(1)で表される化合物を含有する。

【0019】

【化5】

一般式(1)



【0020】

一般式(1)において、Mはカチオンを表し、水素イオン、アルカリ金属イオン（例えばナトリウムイオン、カリウムイオン）、アンモニウムイオン、4置換アンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン）及び銀イオンが好ましい。

【0021】

Rは原子量が100以下または原子量の総和が100以下の基を表し、具体的には例えば水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基）、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基があり、これらの基には原子量の総和が100以下の範囲で置換基を有してもよい。Rとして好ましいものは水素原子、塩素原子、エトキシ基であり、水素原子がより好ましい。

【0022】

一般式(1)で表される好ましい化合物の具体例としては、下記の化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

具体例としては、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-ヒドロキシメチルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-スルホメチルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-アセチルフェニル)メルカプトテトラゾール、1-(3-ヒドロキシメチルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-メチルスルホアミノフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(2-アミノフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-

ージメチルアミノフェニル)ー5ーメルカプトテトラゾール、1ー(4ーメトキシフェニル)ー5ーメルカプトテトラゾール、1ー(4ーヒドロキシフェニル)ー5ーメルカプトテトラゾール、1ー(4ープロピルフェニル)ー5ーメルカプトテトラゾール、1ー(2ークロロフェニル)ー5ーメルカプトテトラゾール、1ー(2ープロモフェニル)ー5ーメルカプトテトラゾール、1ー(4ーカルボキシメチルフェニル)ー5ーメルカプトテトラゾール、などを挙げることができる。なお、上記のメルカプト基の水素原子は、上記した他のカチオンであってもよい。また、これらの化合物は、2種以上を併用してもよい。併用によって、発明の効果を増大できる場合もある。

上記の中でも好ましい一般式(I)の化合物は、1ー(4ーメトキシフェニル)ー5ーメルカプトテトラゾール、1ーフェニルー5ーメルカプトテトラゾール、1ー(5ーメチルウレイドフェニル)ー5ーメルカプトテトラゾールである。

#### 【0023】

一般式(I)で表される化合物は、Rが表す原子の原子量または基の原子量の和が本発明外の100より大きい場合には、画像の濃度ムラの抑制作用も不十分となる。

ハロゲン化銀乳剤中にこれらの化合物を含有させることによって、感光材料の圧力感受性が減少し、圧力感受も圧力減感も受けにくくなり、結果としてシート形態で高速搬送処理を行なう露光及び現像処理した場合でも仕上がり画像に濃度ムラが少なくなる。したがって、本発明の写真感光材料は、以下に述べる特徴を持つハロゲン化銀粒子に加えて、一般式(I)の化合物を感光材料の構成層中、特に乳剤層に加えることによって、発明の効果を著しく高めている。

#### 【0024】

一般式(I)で表される化合物は、感光材料の保存性及び感光材料を処理して得られる画像のムラを抑制するために、感光材料製造過程において、 $0.1 \text{ mg/m}^2$  から  $5.0 \text{ mg/m}^2$  となるように添加することが好ましく、 $0.12 \text{ mg/m}^2$  から  $4.9 \text{ mg/m}^2$  添加することがより好ましい。また、感光材料中に含まれるハロゲン化銀10mg当たり10mgから2700mg添加されることが好ましい。一般式(I)の化合物の添加時期は、感光材料製造のいずれの時期(ハロゲン化銀粒子形成、物理熟成、化学増感、塗布液調整中等)においても添加することができるが、少なくとも化学熟成及び/または塗布液調整中に添加することが好ましく、より好ましいのは、粒子形成後に添加する、化学増感終了時に添加する又は塗布液に添加する方法である。また、調整中の複数の塗布液に分散して添加することもできる。

#### 【0025】

本発明のハロゲン化銀乳剤は、特定のハロゲン化銀粒子を含む。粒子形状は特に制限はないが、実質的に{100}面を持つ立方体、14面体の結晶粒子(これらは粒子頂点が丸みを帯び、さらに高次の面を有していてもよい)、8面体の結晶粒子、主表面が{100}面または{111}面からなるアスペクト比3以上の平板状粒子からなることが好ましい。アスペクト比とは、投影面積に相当する円の直径を粒子の厚さで割った値である。

#### 【0026】

塩化銀含有率は90モル%以上である必要があり、迅速処理性の観点からは、塩化銀含有率は93モル%以上が好ましく、95モル%以上が更に好ましい。臭化銀含有率は濃潤で潜像安定性に優れることから0.1~7モル%であることが好ましく、0.5~5モル%であることが更に好ましい。臭化銀含有率は高感度露光で高感度かつ濃潤であることから0.05~1モル%であることが好ましく、0.05~0.50モル%が更に好ましく、0.07~0.40モル%が最も好ましい。本発明の特定のハロゲン化銀粒子は、上記のハロゲン組成の既述塩化銀粒子が好ましい。

#### 【0027】

本発明のハロゲン化銀乳剤における特定のハロゲン化銀粒子は、臭化銀含有相および/または塩化銀含有相を有することが好ましい。ここで、臭化銀あるいは塩化銀含有相とは周囲よりも臭化銀あるいは塩化銀の濃度が高い層位を意味する。臭化銀含有相あるいは塩化銀含有相とその周囲とのハロゲン組成は連続的に変化してもよく、また急激に変化しても

10

20

30

40

50



よい。このような炭化銀あるいは炭化銀含有相は、粒子内のある部分で濃度がほぼ一定の値をもった層を形成してもよく、広がりをもたない極大点であってもよい。炭化銀含有相の局所的炭化銀含有率は、5モル%以上であることが好ましく、10～80モル%であることが更に好ましく、15～50モル%であることが最も好ましい。炭化銀含有相の局所的炭化銀含有率は、0.3モル%以上であることが好ましく、0.5～8モル%であることが更に好ましく、1～5モル%であることが最も好ましい。また、このような炭化銀あるいは炭化銀含有相は、それぞれ粒子内に層状に複数個あってもよく、それぞれの炭化銀あるいは炭化銀含有率が異なってもよいが、それぞれ最低1個の含有相を有する必要がある。

#### 【0028】

本発明のハロゲン化銀乳剤の炭化銀含有相あるいは炭化銀含有相は、それぞれ粒子を取り囲むように層状にあることが重要である。粒子を取り囲むように層状に形成された炭化銀含有相あるいは炭化銀含有相は、それぞれの相の中で粒子の周囲方向に均一な濃度分布を有することがひとつの好ましい態様である。しかし、粒子を取り囲むように層状にある炭化銀含有相あるいは炭化銀含有相の中は、炭化銀あるいは炭化銀濃度の極大点または極小点が粒子の周囲方向に存在し、濃度分布を有していてもよい。例えば、粒子表面近傍に粒子を取り囲むように層状に炭化銀含有相あるいは炭化銀含有相を有する場合、粒子コーナまたはニッジの炭化銀あるいは炭化銀濃度は、主表面と異なる濃度になる場合がある。また、粒子を取り囲むように層状にある炭化銀含有相と炭化銀含有相とは別に、粒子の表面の特定部に完全に孤立して存在し、粒子を取り囲んでいない炭化銀含有相あるいは炭化銀含有相があってもよい。

#### 【0029】

本発明のハロゲン化銀乳剤が炭化銀含有相を含有する場合、その炭化銀含有相は粒子の内部に炭化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。また、本発明のハロゲン化銀乳剤が炭化銀含有相を含有する場合、その炭化銀含有相は粒子の表面に炭化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。このような炭化銀含有相あるいは炭化銀含有相は、より少ない炭化銀あるいは炭化銀含有量で局所濃度を上げる意味から、粒子体積の3%以上30%以下の範囲で構成されていることが好ましく、3%以上15%以下の範囲で構成されていることが更に好ましい。

#### 【0030】

本発明のハロゲン化銀乳剤は、炭化銀含有相および炭化銀含有相を両方含むことが好ましい。その場合、炭化銀含有相と炭化銀含有相は粒子の同一箇所にあっても、異なる場所にあってもよいが、異なる場所にあるほうが粒子形成の制御を容易にする点で好ましい。また、炭化銀含有相に炭化銀を含有していてもよく、逆に炭化銀含有相に炭化銀を含有していてもよい。一般に、高炭化銀粒子形成中に添加する炭化物は炭化物よりも粒子表面にしみだしやすいため炭化銀含有相は粒子表面の近傍に形成されやすい。従って、炭化銀含有相と炭化銀含有相が粒子内の異なる場所にある場合、炭化銀含有相は炭化銀含有相より内側に形成することが好ましい。このような場合、粒子表面近傍の炭化銀含有相よりも更に外側に、別の炭化銀含有相を設けてもよい。

#### 【0031】

高炭化銀や炭化銀などの本発明の効果を顕著させるために必要な炭化銀含有量あるいは炭化銀含有量は、炭化銀含有相あるいは炭化銀含有相を粒子内部に形成するほど増加してしまい、必要以上に炭化銀含有量を満たして迅速処理性を損なってしまう恐れがある。従って、写真作用を制御するこれらの機能を粒子内の表面近くに集約するために、炭化銀含有相と炭化銀含有相は隣接していることが好ましい。これらの点から、炭化銀含有相は内側にあって粒子体積の50%から100%の位置のいずれかに形成し、炭化銀含有相は粒子体積の85%から100%の位置のいずれかに形成することが好ましい。また、炭化銀含有相は粒子体積の70%から95%の位置のいずれかに形成し、炭化銀含有相は粒子体積の80%から100%の位置のいずれかに形成することが更に好ましい。

#### 【0032】

本発明の高塩化銀乳剤に臭化銀あるいは沃化銀を含有させるための臭化物あるいは沃化物イオンの導入は、臭化物あるいは沃化物塩の溶液を単独で添加させるか、或いは懸濁溶液と塩化物塩溶液の添加と併せて臭化物あるいは沃化物塩溶液を添加してもよい。後者の場合は、臭化物あるいは沃化物塩溶液と塩化物塩溶液を別々に、または臭化物あるいは沃化物塩と塩化物塩の混合溶液として添加してもよい。臭化物あるいは沃化物塩は、アルカリもしくはアルカリ土類臭化物あるいは沃化物塩のような溶解性塩の形で添加する。或いは米国特許第5,389,508号明細書に記載される有機分子から臭化物イオンあるいは沃化物イオンを調製させることで導入することもできる。また別の臭化物あるいは沃化物イオン源として、微小臭化銀粒子あるいは微小沃化銀粒子を用いることもできる。

#### 【0033】

臭化物あるいは沃化物塩溶液の添加は、粒子形成の一時期に集中して行ってもよく、またある一定期間かけて行ってもよい。高塩化銀乳剤への沃化物イオンの導入位置は、高感度で低被りな乳剤を得る上で制御される。沃化物イオンの導入は、乳剤粒子のより内部に行うほど感度の増加が小さい。故に沃化物塩溶液の添加は、粒子体積の50%より外側から行うのが好ましく、より好ましくは70%より外側から、最も好ましくは85%より外側から行うのがよい。また沃化物塩溶液の添加は、好ましくは粒子体積の98%より内側で、最も好ましくは96%より内側で終了するのがよい。沃化物塩溶液の添加は、粒子表面から少し内側で終了することで、より高感度で低被りな乳剤を得ることができる。一方、臭化物溶液の添加は、粒子体積の50%より外側から行うのが好ましく、より好ましくは70%より外側から行うのがよい。

#### 【0034】

粒子内の深さ方向への臭化物あるいは沃化物イオン濃度の分布は、エッチング/TOF-SIMS (Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry) 法により、例えばPhil Evans社製TRIFT II型TOF-SIMSを用いて測定できる。TOF-SIMS法については、具体的に日本表面科学会編「表面分析技術選書二次イオン質量分析法」丸善株式会社(1999年発行)に記載されている。エッチング/TOF-SIMS法で乳剤粒子を解析すると、沃化物塩溶液の添加を粒子の内側で終了しても、粒子表面に向けて沃化物イオンがしみ出していることが分析できる。本発明の乳剤は、エッチング/TOF-SIMS法による分析で、沃化物イオンは粒子表面で濃度極大を有し、内側に向けて沃化物イオン濃度が減衰していることが好ましく、臭化物イオンは粒子内部で濃度極大を有することが好ましい。臭化銀の局所濃度は、臭化銀含有量がある程度高ければX線分析法でも測定することができる。

#### 【0035】

本明細書において球相当径は、個々の粒子の体積と等しい体積を有する球の直径で表される。本発明の乳剤は粒子サイズ分布が単分散粒子からなることが好ましい。本発明の全粒子の球相当径の変動係数は20%以下であることが好ましく、15%以下であることがより好ましく、10%以下であることが更に好ましい。球相当径の変動係数は、個々の粒子の球相当径の標準偏差の、球相当径の平均に対する百分率で表される。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一罐にブレンドして使用することや、懸濁液有することも好ましく行われる。

#### 【0036】

イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤の球相当径は、0.7  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、0.6  $\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、0.5  $\mu\text{m}$ 以下であることが最も好ましい。マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層およびシアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤の球相当径は、0.5  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、0.4  $\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、0.3  $\mu\text{m}$ 以下であることが最も好ましい。本明細書において球相当径は、個々の粒子の体積と等しい体積を有する球の直径で表される。球相当径0.6  $\mu\text{m}$ の粒子は辺長約0.4

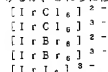
8  $\mu\text{m}$  の立方体粒子に相当し、球相当径 0.5  $\mu\text{m}$  の粒子は辺長約 0.40  $\mu\text{m}$  の立方体粒子に相当し、球相当径 0.4  $\mu\text{m}$  の粒子は辺長約 0.32  $\mu\text{m}$  の立方体粒子に相当し、球相当径 0.3  $\mu\text{m}$  の粒子は辺長約 0.24  $\mu\text{m}$  の立方体粒子に相当する。本発明のハロゲン化銀乳剤には、本発明で定義されるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子（即ち、特定のハロゲン化銀粒子）以外のハロゲン化銀粒子を含んでよい。しかしながら、本発明で定義されるハロゲン化銀乳剤は、全粒子の全投影面積の 50% 以上が本発明で定義されるハロゲン化銀粒子であることが必要で、80% 以上であることが好ましく、90% 以上であることが更に好ましい。

#### 【0037】

本発明のハロゲン化銀乳剤における特定のハロゲン化銀粒子は、一般式 (I) で表されるイリジウム錯体以外にも、6 個全てのリガンドが Cl、Br または I からなるイリジウム錯体を更に含有することができる。この場合、6 配位錯体中に Cl、Br または I が混在していてもよい。Cl、Br または I をリガンドとして有するイリジウム錯体は、臭化銀含有相に含まれることが、高露度露光で硬固を得るために特に好ましい。

#### 【0038】

以下に、6 個全てのリガンドが Cl、Br または I からなるイリジウム錯体の具体例を挙げるが、これらに限定されない。



#### 【0039】

本発明においては、以上に述べた金属錯体以外にも他の金属イオンをハロゲン化銀粒子の内部及び／または表面にドーブすることができる。用いる金属イオンとしては遷移金属イオンが好ましく、なかでも、鉄、ルテニウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛であることが好ましい。さらにこれらの金属イオンは配位子を伴い 6 配位八面体型錯体として用いることがより好ましい。無機化合物を配位子として用いる場合には、シアン化物イオン、ハロゲン化物イオン、チオシアン、水酸化物イオン、過酸化物イオン、アジ化物イオン、亜硝酸イオン、水、アンモニア、ニトロシルイオン、または、チオニトロシルイオンを用いることが好ましく、上記の鉄、ルテニウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛のいずれの金属イオンに配位させて用いることも好ましく、複核種の配位子を 1 つの錯体分子中に用いることも好ましい。また、配位子として有機化合物を用いることも出来、好ましい有機化合物としては主鎖の炭素数が 5 以下の鎖状化合物および／または 5 員環あるいは 6 員環の複素環化合物を挙げることが出来る。さらに好ましい有機化合物は分子内に窒素原子、リン原子、酸素原子、または、硫黄原子を金属への配位原子として有する化合物であり、特に好ましくはフラン、チオフェン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、フラザン、ピラン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジンであり、さらにこれらの化合物を基本骨格としそれぞれに置換基を導入した化合物もまた好ましい。

#### 【0040】

金属イオンと配位子の組み合わせとして好ましくは、鉄イオン及びルテニウムイオンとシアン化物イオンの組み合わせである。本発明においては、以上に述べた金属錯体とこれらの化合物を併用することが好ましい。これらの化合物においてシアン化物イオンは、中心金属である鉄またはルテニウムへの配位数のうち過半数を占めることが好ましく、残りの配位部位はチオシアン、アンモニア、水、ニトロシルイオン、ジメチルスルホキシド、ピリジン、ピラジン、または、4、4'-ビピリジンで占められることが好ましい。最も好ましくは中心金属の 6 つの配位部位が全てシアン化物イオンで占められ、ヘキサシアノ鉄錯体またはヘキサシアノルテニウム錯体を形成することである。これらシアン化物イオンを配位子とする錯体は、粒子形成中に錯 1 モル当たり  $1 \times 10^{-8}$  モルから  $1 \times 10^{-2}$

モル添加することが好ましく、 $1 \times 10^{-6}$ モルから $5 \times 10^{-4}$ モル添加することが最も好ましい。

#### 【0041】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、当業界に知られる金増感を施したものであることが好ましい。金増感を施すことにより、乳剤を高感度化でき、レーザー光等によって発露露光したときの写真性能の変動を小さくすることができるからである。金増感を施すには、様々な無機金化合物や無機配位子を有する金(I)錯体及び有機配位子を有する金(I)化合物を利用することができる。無機金化合物としては、例えば強化金酸もしくはその塩、無機配位子を有する金(I)錯体としては、例えばジチオシアン酸金(I)カリウム等のジチオシアン酸金化合物やジチオ硫黄金(I)ナトリウム等のジチオ硫黄金化合物等の化合物を用いることができる。

#### 【0042】

有機配位子(有機化合物)を有する金(I)化合物としては、特開平4-267249号に記載のビス金(I)メソイオン複素塩類、例えばビス(1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオラート)オーレート(I)テトラフルオロボレート、特開平11-218870号に記載の有機メルカプト金(I)錯体、例えばカリウム・ビス(1-[3-(2-スルホナートベンズアミド)フェニル]-5-メルカプトテトラゾールカリウム塩)オーレート(I)5水和物、特開平4-268550号に記載の窒素化合物アニオンが配位した金(I)化合物、例えば、ビス(1-メチルヒダントイナート)金(I)ナトリウム塩四水和物、を用いることができる。これらの有機配位子を有する金(I)化合物は、あらかじめ合成して単離したものを使用する他に、有機配位子とAu化合物(例えば塩化金酸やその塩)とを混合することにより、発生させて単離することなく、乳剤に添加することができる。更には、乳剤に有機配位子とAu化合物(例えば塩化金酸やその塩)とを別々に添加し、乳剤中で有機配位子を有する金(I)化合物を発生させてもよい。また、米国特許第3,503,749号に記載されている金(I)チオレート化合物、特開平8-69074号、特開平8-69075号、特開平9-269554号に記載の金化合物、米国特許第5620841号、同5912112号、同5620841号、同5939245号、同5912111号に記載の化合物も用いることができる。これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。

#### 【0043】

また、コロイド状硫黄金を用いることも可能であり、その製造方法はリサーチ・ディスクロージャー(Research Disclosure, 37154)、ソリッドステートイオニクス(Solid State Ionics)第79巻、60~68頁、1995年刊、Compt. Rend. Hebl. Seances Acad. Sci. Sect. B第263巻、1328頁、1966年刊等に記載されている。上記Research Disclosureには、コロイド状硫黄金の製造の際、チオシアネートイオンを用いる方法が記載されているが、代わりにメチオニオンやチオグエタノールなどのチオエーテル化合物を用いることができる。コロイド状硫黄金としてさまざまなサイズのものを利用でき、平均粒径50nm以下のものを用いることが好ましく、平均粒径10nm以下のものがより好ましく、平均粒径3nm以下が更に好ましい。この粒径はTEM等質から測定できる。また、コロイド状硫黄金の組成は、 $Au_2S_3$ でもよく、 $Au_2S_1 \sim Au_2S_2$ の様な硫黄過剰な組成のものであってもよく、硫黄過剰な組成が好ましい。 $Au_2S_{1.1} \sim Au_2S_{1.9}$ が更に好ましい。

#### 【0044】

このコロイド状硫黄金の組成分析は、例えば、酸化金粒子を取り出して金の含有量と硫黄の含有量をそれぞれICPやヨードメトリーなどの分析法を利用して求めることができる。液相に溶解している金イオン、イオウイオン(酸化水素やその塩を含む)が硫黄金コロイド中に存在すると硫黄金コロイド粒子の組成分析に影響する為、限外ろ過などにより硫黄金粒子を分離した上で分析は行われる。酸化金コロイドの添加量は場合に応じて

広範囲に変わり得るがハロゲン化銀 1 モルあたり金原子として  $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$  モル、好ましくは  $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$  モルである。

#### 【0045】

金増感と併せてカルコゲン増感も同一の分子で行うことが可能であり、 $AuCh^{-}$  を放出可能な分子を用いることができる。ここで  $Au$  は  $Au(I)$  を表し、 $Ch$  は、硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表す。 $AuCh^{-}$  を放出可能な分子とは、例えば、 $AuCh-L$  で表される金化合物が挙げられる。ここで、 $L$  は  $AuCh$  と結合して分子を構成する原子団を表す。また、 $Au$  に対して、 $Ch-L$  とともに更にもう一つ以上の配位原子が応値してもよい。また、 $AuCh-L$  で表される金化合物は銀イオン共存下、溶媒中で反応させると  $Ch$  が  $S$  の場合  $AgAuS$  を、 $Ch$  が  $Se$  の場合  $AgAuSe$  を、 $Ch$  が  $Te$  の場合  $AgAuTe$  を生成させやすい特徴を有しているものである。このような化合物として、 $L$  がアルキル基であるものが挙げられるが、その他に、下記に示す、式  $(AuCh_1)$ 、式  $(AuCh_2)$ 、式  $(AuCh_3)$  で表される化合物が挙げられる。

#### 【0046】

式  $(AuCh_1)$   $R_1-X-M-ChAu$   
 ここで、 $Au$  は  $Au(I)$  を表し、 $Ch$  は硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表し、 $M$  は置換または置換基のメチレン基を表し、 $X$  は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 $N$ 、 $R_1$  を表し、 $R_1$  は、 $X$  と結合して分子を構成する原子団 (例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基) を表し、 $R_2$  は、水素原子及び置換基 (例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基) を表す。 $R_1$  と  $M$  は互いに結合して環を形成してもよい。

式  $(AuCh_1)$  で表される化合物において、 $Ch$  が硫黄原子、及びセレン原子であるものが好ましく、 $X$  は酸素原子、硫黄原子が好ましく、 $R_1$  はアルキル基、アリール基が好ましい。より具体的な化合物の例としては、チオ糖の  $Au(I)$  塩 (α金チオ<sup>+</sup>ルコース等の金チオ<sup>+</sup>ルコース、金<sup>+</sup>アセチルチオ<sup>+</sup>ルコース、金チオマンノース、金チオガラクトース、金チオアラビ<sup>+</sup>ノース等)、セレン糖の  $Au(I)$  塩 (金<sup>+</sup>アセチルセレン<sup>+</sup>ルコース、金<sup>+</sup>アセチルセレンマンノース等)、テル糖の  $Au(I)$  塩、等である。ここでチオ糖、セレン糖、テル糖とは、糖のアノマー位水酸基がそれぞれ  $SH$  基、 $SeH$  基、 $TeH$  基に置き換わった化合物を表す。

#### 【0047】

式  $(AuCh_2)$   $W_1W_2C=CR_3ChAu$   
 ここで、 $Au$  は  $Au(I)$  を表し、 $Ch$  は硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表し、 $R_3$  及び  $W_2$  は、置換基 (例えば、水素原子、ハロゲン原子、及び、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基) を表し、 $W_1$  はハメットの置換基定数  $\sigma$  値が正の値である電子吸引性基を表す。 $R_3$  と  $W_1$ 、 $R_3$  と  $W_2$ 、 $W_1$  と  $W_2$  は互いに結合して環を形成してもよい。

式  $(AuCh_2)$  で表される化合物において、 $Ch$  が硫黄原子、及びセレン原子であるものが好ましく、 $R_3$  は、水素原子及びアルキル基が好ましく、 $W_1$  及び  $W_2$  はハメットの置換基定数  $\sigma$  値が 0.2 以上である電子吸引性基が好ましい。より具体的な化合物の例としては、 $(NC)_2C=CHSAu$ 、 $(CH_3OCO)_2C=CHI SAu$ 、 $CH_3COC(CH_3)CO C=CHSAu$  などが挙げられる。

#### 【0048】

式  $(AuCh_3)$   $W_3-E-ChAu$   
 ここで、 $Au$  は  $Au(I)$  を表し、 $Ch$  は硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表し、 $E$  は置換もしくは置換基のエチレン基を表し、 $W_3$  はハメットの置換基定数  $\sigma$  値が正の値である電子吸引性基を表す。

式  $(AuCh_3)$  で表される化合物において、 $Ch$  が硫黄原子、及びセレン原子であるものが好ましく、 $E$  はハメットの置換基定数  $\sigma$  値が正の値である電子吸引性基を有するエチレン基であることが好ましく、 $W_3$  はハメットの置換基定数  $\sigma$  値が 0.2 以上である電子吸引性基が好ましい。化合物の具体例としては、 $AuSCH(CO_2C_2H_5)CH$

$1 \text{ CO}_2 \text{ C}_2 \text{ H}_2$ 、 $\text{AuSCl}_2 \text{ CH}_2 \text{ CN}$ などが上げられる。これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $3 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-4}$ モルである。

【0049】

本発明においては、上記の金増感を更に他の増感法、例えば銀増感、セレン増感、テルル増感、還元増感あるいは金化合物以外を用いた真金真増感等と組み合わせてもよい。特に、硫黄増感、セレン増感と組み合わせることが好ましい。

【0050】

本発明のハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれ等の前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は、特開昭62-215272号公報の第39頁～第72頁に記載のものが好ましく用いられる。更にEP0447847号に記載された5-アリアルアミノ-1, 2, 3, 4-チアトリアゾール化合物（該アリアル基には少なくとも一つの電子吸引性基を持つ）も好ましく用いられる。

【0051】

また、本発明において、ハロゲン化銀乳剤の保存性を高めるため、特開平11-109576号公報に記載のヒドロキサム鉄錯体、特開平11-327094号公報に記載のカルボニル基に隣接して、両端がアミノ基若しくはヒドロキシル基が置換した二重結合を有する環状ケトン類（特に一般式(51)で表されるもので、炭素番号0036～0071は本願の明細書に取り込むことができる。）、特開平11-143011号公報に記載のスルホン置換のカテコールやハイドロキノン類（例えば、4, 5-ジヒドロキシ-1, 3-ベンゼンジスルホン酸、2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンゼンジスルホン酸、3, 4-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2, 3-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2, 5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、3, 4, 5-トリヒドロキシベンゼンスルホン酸及びこれらの塩など）、米国特許第5, 556, 741号明細書の一般式(A)で表されるヒドロキシルアミン類（米国特許第5, 556, 741号明細書の第4欄の第56行～第111行の第22行の記載は本願においても好ましく適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる。）、特開平11-102045号公報の一般式(I)～(III)で表される水溶性還元剤に、本発明においても好ましく使用される。

【0052】

また、本発明のハロゲン化銀乳剤には、所望の光波長域に感光性を示す、いわゆる分光感度を付与する目的で、分光増感色素を含有させることができる。青、緑、赤領域の分光増感に用いられる分光増感色素としては、例えば、F. M. Harmer著 *Heterocyclic compounds—Cyanine dyes and related compounds* (John Wiley & Sons [New York, London] 社刊1964年)に記載されているものを挙げることができる。具体的化合物の例ならびに分光増感法は、前出の特開昭62-215272号公報の第22頁右欄～第38頁に記載のものが好ましく用いられる。また、特に塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤粒子の赤感光性分光増感色素としては特開平3-123340号公報に記載された分光増感色素が安定性、吸着の強さ、露光の温度依存性等の観点から非常に好ましい。

【0053】

これらの分光増感色素の添加量は場合に応じて広範囲にわたり、ハロゲン化銀1モル当たり、 $0.5 \times 10^{-6}$ モル～ $1.0 \times 10^{-2}$ モルの範囲が好ましい。更に好ましくは、 $1.0 \times 10^{-6}$ モル～ $5.0 \times 10^{-3}$ モルの範囲である。

【0054】

本発明において、イエロー色素形成カブラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はイエロー発色層として、前記マゼンタ色素形成カブラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はマゼンタ発色層として、及び前記シアン色素形成カブラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はシアン発色層として機能する。前記イエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層に各々含有

されるハロゲン化銀乳剤は、相互に異なる波長領域の光（例えば、青色領域、緑色領域及び赤色領域の光）に対して、感光性を有しているのが好ましい。

【0055】

本発明の感光材料は、前記イエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層以外にも、所望により後述する親水性コロイド層、アンチハレーション層、中間層及び蓄色層を有しているもよい。

【0056】

本発明の感光材料には、従来公知の写真用素材や添加剤を使用できる。

例えば、写真用支持体としては、透過型支持体や反射型支持体を用いることができる。透過型支持体としては、セルロースナイトレートフィルムやポリエチレンテフタレートなどの透明フィルム、更には、2, 6-ナフタレンジカルボン酸（NDC A）とエチレングリコール（EG）とのポリエステルやNDC Aとテフタル酸とEGとのポリエステル等に酸性層などの情報記録層を設けたものが好ましく用いられる。反射型支持体としては、特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層（ラミネート層）の少なくとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。

【0057】

本発明においてさらに好ましい反射支持体としては、ハロゲン化銀乳剤層を塗ける側の紙基体上に微小空孔を有するポリオレフィン層を有しているものが挙げられる。ポリオレフィン層は多層から成つていてもよく、その場合、好ましくはハロゲン化銀乳剤層側のゼラチン層に隣接するポリオレフィン層は微小空孔を有さず（例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン）、紙基体上に近い側に微小空孔を有するポリオレフィン（例えばポリプロピレン、ポリエチレン）から成るものがより好ましい。紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層若しくは一層のポリオレフィン層の総厚は0.40～1.0g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.50～0.70g/m<sup>2</sup>がより好ましい。また、紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層若しくは一層のポリオレフィン層の厚さは10～100μmが好ましく、15～70μmがさらに好ましい。また、ポリオレフィン層と紙基体の厚さの比は0.05～0.2が好ましく、0.1～0.15がさらに好ましい。

【0058】

また、上記紙基体の写真構成層とは逆側（裏面）にポリオレフィン層を設けることも、反射支持体の動作を高める点から好ましく、この場合、裏面のポリオレフィン層は表面が飽和消したポリエチレン又はポリプロピレンが好ましく、ポリプロピレンがより好ましい。裏面のポリオレフィン層は5～50μmが好ましく、10～30μmがより好ましく、さらに密度が0.7～1.1g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。本発明における反射支持体において、紙基体上に設けるポリオレフィン層に関する好ましい値域については、特開平10-333277号公報、同10-333278号公報、同11-52513号公報、同11-65024号公報、EP0880065号明細書、及びEP0880066号明細書に記載されている例が挙げられる。

【0059】

更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、前記蛍光増白剤を分散含有する親水性コロイド層を、創造型成してもよい。前記蛍光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラゾリン系を用いることができ、更に好ましくは、ベンゾオキサゾールナフタレン系及びベンゾオキサゾールスチルベン系の蛍光増白剤である。使用量は、特に限定されないが、好ましくは1～100mg/m<sup>2</sup>である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは増量に対して0.005～3質量％であり、更に好ましくは0.001～0.5質量％である。

【0060】

反射型支持体としては、透過型支持体、又は上記のような反射型支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したものでもよい。また、反射型支持体は、鏡面反射性又は第2種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。

## 【0061】

また、本発明の感光材料に用いられる支持体としては、ディスプレイ用に白色ポリエステル系支持体又は白色顔料を含む層がハロゲン化銀乳剤層を有する側の支持体上に設けられた支持体を用いてもよい。更に耐水性を改良するために、アンチハレーション層を支持体のハロゲン化銀乳剤層側又は裏面に塗設するのが好ましい。特に反射光でも透過光でもディスプレイが経費でできるように、支持体の透過率を0.35～0.8の範囲に設定するのが好ましい。

## 【0062】

本発明の感光材料には、画像のシャープネス等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許F0、337、490A2号明細書の第27～76頁に記載の、処理により着色可能な染料（中でもオキソノール系染料）を感光材料の580nmに於ける光学反射率が0.70以上になるように添加したり、支持体の親水性機層中に2～4個のアルコール類（例えばトリメチロールエタン）等で表面処理された酸化チタンを12質量%以上（より好ましくは14質量%以上）含有させるのが好ましい。

## 【0063】

本発明の感光材料には、イラジエーションやハレーションを防止したり、セーフライト安全性等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許EP0337490A2号明細書の第27～76頁に記載の、処理により着色可能な染料（中でもオキソノール染料、シアニン染料）を添加することが好ましい。さらに、欧州特許EP0819977号明細書に記載の染料も本発明に好ましく添加される。これらの水溶性染料の中には使用量を増やすと色分離やセーフライト安全性を悪化するものもある。色分離を悪化させないで利用できる染料としては、特開平5-127324号公報、同5-127325号公報、同5-216185号公報に記載された水溶性染料が好ましい。

## 【0064】

本発明においては、水溶性染料の代わり、あるいは水溶性染料と併用しての処理で着色可能な着色層が用いられる。用いられる処理で着色可能な着色層は、乳剤層に直に塗してよく、ゼラチンやハイドロキノンなどの処理着色防止剤を含む中間層を介して塗するように配置されている。この着色層は、着色された色と同様の原色に発色する乳剤層の下層（支持体側）に設けられることが好ましい。各着色層に対応する着色層を全て備えることも、このうちの一部のみを任意に選んで設けることも可能である。また複数の原色域に対応する着色層を行った着色層を設けることも可能である。着色層の光学反射率は、露光に使用する波長域（通常のプリンター露光においては400nm～700nmの可視光領域、走査露光の場合には使用する走査露光光源の波長）において最も光学透過率の高い波長における光学透過率が0.2以上3.0以下であることが好ましい。さらに好ましくは0.5以上2.5以下、特に0.8以上2.0以下が好ましい。

## 【0065】

着色層を形成するためには、従来公知の方法が適用できる。例えば、特開平2-282244号公報の3頁右欄から8頁に記載された染料や、特開平3-79311号公報の3頁右欄から11頁左下欄に記載された染料のように固形顆粒分散体の状態で親水性コロイド層に含有させる方法、アニオン性色素をカチオンポリマーに吸着する方法、色素をハロゲン化銀等の微粒子に吸着させて層中に固定する方法、特開平1-239544号公報に記載されているようなコロイド銀を使用する方法などである。色素の微粉末を固相状態で分散する方法としては、例えば、少なくともpH6以下では実質的に水不溶性であるが、少なくともpH8以上では実質的に水溶性である微粉末染料を含有させる方法が特開平2-308244号公報の第4～13頁に記載されている。また、例えば、アニオン性色素をカチオンポリマーに吸着する方法としては、特開平2-84637号公報の第18～26頁に記載されている。光吸収剤としてのコロイド銀の調製法については米国特許第2,688,601号明細書、同4,459,563号明細書に示されている。これらの方法のなかで微粉末染料を含有させる方法、コロイド銀を使用する方法などが好ましい。

## 【0066】

10

20

30

40

50



時に、本発明においては、前記の反射型支持体やハロゲン化銀乳剤、更にはハロゲン化銀粒子中にドーパされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤又はカブリ防止剤、化学増感法（増感剤）、分光増感法（分光増感剤）、シアン、マゼンタ、イエローカブラー及びその乳化分散法、色像保存性改良剤（ステイン防止剤や褪色防止剤）、染料（着色層）、セラチン種、感光材料の層構成や感光材料の被膜 pH などについては、下記表 1 に示す特許の各箇所に記載のものが特に好ましく適用できる。

【 0 0 6 7 】

【表 1】

要素	特開平7-104448号	特開平7-77775号	特開平7-301896号
反射型支持体	第7欄12行目～ 12欄19行目	第35欄43行目～ 44欄1行目	第5欄40行目～ 5欄26行目
ハロゲン化銀乳剤	第72欄29行目～ 74欄18行目	第44欄36行目～ 46欄29行目	第77欄48行目～ 80欄26行目
異種金属イオン種	第74欄19行目～ 同欄44行目	第46欄30行目～ 47欄5行目	第80欄29行目～ 81欄8行目
保存安定剤または カブリ防止剤	第75欄9行目～ 同欄18行目	第47欄20行目～ 同欄29行目	第18欄11行目～ 31欄37行目 (特にハロゲン化銀 化合物)
化学増感法 (化学増感剤)	第74欄45行目～ 75欄6行目	第47欄7行目～ 同欄17行目	第81欄9行目～ 同欄17行目
分光増感法 (分光増感剤)	第75欄19行目～ 76欄45行目	第47欄30行目～ 49欄6行目	第81欄21行目～ 82欄48行目
シアンカブラー	第12欄20行目～ 38欄49行目	第82欄50行目～ 第83欄16行目	第88欄49行目～ 89欄16行目
イエローカブラー	第87欄40行目～ 88欄3行目	第83欄17行目～ 同欄30行目	第89欄17行目～ 同欄30行目
マゼンタカブラー	第88欄4行目～ 同欄18行目	第83欄3行目～ 84欄11行目	第31欄34行目～ 77欄44行目と 第88欄32行目～ 同欄46行目
カブラーの 乳化分散法	第71欄3行目～ 72欄11行目	第61欄38行目～ 同欄49行目	第87欄35行目～ 同欄48行目
色像保存性改良剤 (ステイン防止剤)	第39欄50行目～ 70欄9行目	第81欄50行目～ 82欄40行目	第87欄49行目～ 88欄48行目
褐色防止剤	第70欄10行目～ 71欄2行目		
染料(着色剤)	第77欄42行目～ 78欄41行目	第7欄14行目～ 19欄42行目と 第50欄3行目～ 51欄14行目	第9欄27行目～ 18欄10行目
ゼラチン種	第78欄42行目～ 同欄48行目	第51欄16行目～ 同欄20行目	第83欄13行目～ 同欄19行目
感光の層構成	第39欄11行目～ 同欄26行目	第44欄2行目～ 同欄36行目	第31欄38行目～ 32欄33行目
感光の被膜pH	第72欄12行目～ 同欄26行目		
走査露光	第76欄6行目～ 77欄41行目	第49欄7行目～ 50欄2行目	第82欄49行目～ 83欄12行目
現像液中の保乳剤	第85欄19行目～ 89欄22行目		

## 【0066】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、総塗設量が $0.01\text{ g/m}^2$ 以上 $0.45\text{ g/m}^2$ 以下であり、好ましくは、 $0.05\text{ g/m}^2$ 以上 $0.45\text{ g/m}^2$ 以下であり、より好ましくは $0.1\text{ g/m}^2$ 以上 $0.40\text{ g/m}^2$ 以下である。

総塗設量がこの範囲を超えている場合には、現像処理負荷が増大して、現像歪行及び脱膜速度の遅れが生じて、むら、復色不良、漂白かぶりが起こり易くなり、後塗設量がこの範囲に満たない場合には、発色濃度が不十分で好ましい画質が得られない。

10

20

30

40

50

【0069】

本発明において用いられるシアン、マゼンタ及びイエローカブルーとしては、その他、特開昭62-215272号公報の第91頁右側4行目~121頁左上欄6行目、特開平2-33144号公報の第3頁右側14行目~18頁左上欄末行目と第30頁右側上欄6行目~35頁右側下欄11行目やE P 0 3 5 5、660 A 2号明細書の第4頁15行目~27行目、5頁30行目~28頁末行目、45頁29行目~31行目、47頁23行目~63頁50行目に記載のカブルーも有用である。

また、本発明はW O - 9 8 / 3 3 7 6 0 号の一般式 (I I) 及び (I I I)、特開平10-221825号公報の一般式 (D) で表される化合物を添加してもよく、好ましい。

【0070】

本発明に適用可能なシアン色素形成カブルー（単に、「シアンカブルー」という場合がある）としては、ピロロトリアゾール系カブルーが好ましく用いられ、特開平5-313324号公報の一般式 (I) 又は (I I) で表されるカブルー及び特開平6-347960号公報の一般式 (I) で表されるカブルー並びにこれらの特許に記載されている例示カブルーが特に好ましい。また、フェノール系、ナフトール系のシアンカブルーも好ましく、例えば、特開平10-333297号公報に記載の一般式 (A D F) で表されるシアンカブルーが好ましい。上記以外のシアンカブルーとしては、欧州特許E P 0 4 8 8 2 4 8 号明細書及びE P 0 4 9 1 1 9 7 A 1号明細書に記載のピロロゾール型シアンカブルー、米國特許第5,888,716号に記載の2,5-ジアシルミノフェノールカブルー、米國特許第4,873,183号明細書、同第4,916,051号明細書に記載の6位に電子吸引性基、水素結合基を有するピラゾロアゾール型シアンカブルー、特に、特開平8-171185号公報、同8-311360号公報、同8-339060号公報に記載の6位にカルバモイル基を有するピラゾロアゾール型シアンカブルーも好ましい。

【0071】

また、特開平2-33144号公報に記載のジフェニルイミダゾール系シアンカブルーの他に、欧州特許E P 0 3 3 3 1 8 5 A 2号明細書に記載の3-ヒドロキシピリジン系シアンカブルー（中でも具体例として列挙されたカブルー（42）の4当量カブルーに塩酸塩脱塩をもたせて2当量化したものや、カブルー（6）や（9）が特に好ましい）や特開昭64-33260号公報に記載された環状活性メチレン系シアンカブルー（中でも具体例として列挙されたカブルー例3、8、34が特に好ましい）、欧州特許E P 0 4 5 6 2 2 6 A 1号明細書に記載のピロロピラゾール型シアンカブルー、欧州特許E P 0 4 8 4 9 0 9号明細書に記載のピロイミダゾール型シアンカブルーを使用することもできる。

【0072】

なお、これらのシアンカブルーのうち、特開平11-282138号公報に記載の一般式 (I) で表されるピロロアゾール系シアンカブルーが特に好ましく、該特許の発露番号0012~00059の記載は例示シアンカブルー (1) ~ (47) を含め、本願にそのまま適用され、本願の明細書の一部として好ましく取り込まれる。

【0073】

本発明に用いられるマゼンタ色素形成カブルー（単に、「マゼンタカブルー」という場合がある）としては、前記の表の公知文献に記載されたような5-ピラゾロン系マゼンタカブルーやピラゾロアゾール系マゼンタカブルーが用いられるが、中でも色相や画像安定性、発色性等の点で特開昭61-65245号公報に記載されたような2級又は3級アルキル基がピラゾロトリアゾール環の2、3又は6位に直結したピラゾロトリアゾールカブルー、特開昭61-65246号公報に記載されたような分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカブルー、特開昭61-147254号公報に記載されたようなアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基を持つピラゾロアゾールカブルーや欧州特許第226,849 A号明細書や同第294,785 A号明細書に記載されたような6位にアルコキシ基やアリールオキシ基をもつピラゾロアゾールカブルーの使用が好ましい。特に、マゼンタカブルーとしては特開平8-122984号公報に記載の一般式 (M-1) で表されるピラゾロアゾールカブルーが好ましく、該特許の発露番号0009~0026は

そのまま本願に適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる。これに加えて、欧州特許第854384号明細書、同第884640号明細書に記載の3位と6位の両方に立体置換基を有するピラゾロアゾールカブラーも好ましく用いられる。

【0074】

また、イエロー色素形成カブラー（単に、「イエローカブラー」という場合がある）としては、前記文中に記載の化合物の他に、欧州特許EP0447969A1号明細書に記載のアシル基に3～5員の環状構造を有するアシルアセトアミド型イエローカブラー、欧州特許EP0482552A1号明細書に記載の環状構造を有するマロンジアニリド型イエローカブラー、欧州公開特許第953870A1号明細書、同第953871A1号明細書、同第953872A1号明細書、同第953873A1号明細書、同第953874A1号明細書、同第953875A1号明細書等に記載のピロール-2又は3-イール基しくはインドール-2又は3-イールカルボニル誘導体アニリド系カブラー、米国特許第5,118,599号明細書に記載されたジオキサン構造を有するアシルアセトアミド型イエローカブラーが好ましく用いられる。その中でも、アシル基が1-アルキルシクロプロパノ-1-カルボニル基であるアシルアセトアミド型イエローカブラー、アニリドの一方がインドリン環を構成するマロンジアニリド型イエローカブラーの使用が特に好ましい。これらのカブラーは、単独あるいは併用することができる。

【0075】

本発明に使用するカブラーは、前出表中記載の高沸点有機溶媒の存在下で（又は不存在下で）ローダブルテックスポリマー（例えば米国特許第4,203,710号明細書）に含浸させて、又は水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーとともに溶かして親水性コロイド溶液に乳化分散させることが好ましい。好ましく用いることのできる水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーは、米国特許第4,857,448号明細書の第7欄～15欄及び国際公開WO88/00723号明細書の第12頁～30頁に記載の単独重合又は共重合体が挙げられる。より好ましくはメタクリレート系あるいはアクリルアミド系ポリマー、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色相安定性等の上で好ましい。

【0076】

本発明においては公知の湿色防止剤を用いることができるが、その中でも以下に挙げる特許に記載のものが好ましい。

例えば、特開平5-33501号公報に記載の高分子量のレッドックス化合物、WO88/33760号明細書、米国特許第4,923,787号明細書等に記載のフェニドンやヒドラジン系化合物、特開平5-249637号公報、特開平10-282615号公報及び独国特許第19629142A1号明細書等に記載のホワイトカブラーを用いることができる。また、特に現像液のpHを上げ、現像の迅速化を行う場合には独国特許第19618786A1号明細書、欧州特許第839623A1号明細書、欧州特許第842975A1号明細書、独国特許19806846A1号明細書及び独国特許第2760460A1号明細書等に記載のレッドックス化合物を用いることも好ましい。

【0077】

本発明においては、紫外線吸収剤としてモル吸光係数の高いトリアジン骨格を有する化合物を用いることが好ましく、例えば、以下の特許に記載の化合物を用いることができる。これらは、感光性層又は／及び非感光性に好ましく添加される。例えば、特開昭46-3335号公報、同55-152776号公報、特開平5-197074号公報、同5-232630号公報、同5-307232号公報、同6-211813号公報、同8-53427号公報、同8-234364号公報、同8-239368号公報、同9-31067号公報、同10-115898号公報、同10-147577号公報、同10-182621号公報、独国特許第19739797A号明細書、欧州特許第711804A号明細書及び特開平8-501291号公報等に記載されている化合物を使用できる。

【0078】

本発明の感光材料に用いることのできる結合剤又は保護コロイドとしては、ゼラチンを用いることが有利であるが、それ以外の親水性コロイドを単独あるいはゼラチンとともに

10

20

30

40

50

用いることができる。好ましいゼラチンとしては、鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金屬は、好ましくは $5\text{ ppm}$ 以下、更に好ましくは $3\text{ ppm}$ 以下である。また、感光材料中に含まれるカルシウム量は、好ましくは $20\text{ mg/g}$ 以下、更に好ましくは $10\text{ mg/g}$ 以下、最も好ましくは $5\text{ mg/g}$ 以下である。

【0079】

本発明においては、親水性コロイド液中に繁殖して画像を劣化させる各種の菌や細菌を防ぐために、特開昭63-271247号公報に記載のような防腐・防黴剤を添加するのが好ましい。さらに、感光材料の塩基pHは4.0~7.0が好ましく、より好ましくは4.0~6.5である。

【0080】

本発明における写真構成層構成層中の被塗設ゼラチン量は $3\text{ g/m}^2$ 以上 $6\text{ g/m}^2$ 以下であることが好ましく、 $3\text{ g/m}^2$ 以上 $5\text{ g/m}^2$ 以下であることが更に好ましい。また、超遠超処理した場合でも、現像進行性、及び定着漂白性、残性を満足するために、写真構成層全体の膜厚が $3\text{ }\mu\text{m}$ ~ $7.5\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、更に $3\text{ }\mu\text{m}$ ~ $6.5\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。乾燥膜厚の評価方法は、乾燥膜厚測定前後の膜厚の変化、あるいは断面の光学顕微鏡や電子顕微鏡での観察により測定することができる。本発明において、現像進行性と乾燥速度を上げることが両立するために、膨潤膜厚が $8\text{ }\mu\text{m}$ ~ $19\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、更に $9\text{ }\mu\text{m}$ ~ $18\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。膨潤膜厚の測定としては、35℃の水溶液中に乾燥した感光材料を浸し、膨潤して十分平衡に達した状態で打点方法にて測定することができる。本発明における塗布量は、 $0.2\text{ g/m}^2$ ~ $0.5\text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.2\text{ g/m}^2$ ~ $0.45\text{ g/m}^2$ であることが更に好ましく、 $0.2\text{ g/m}^2$ ~ $0.40\text{ g/m}^2$ であることが最も好ましい。

【0081】

本発明においては、感光材料の塗布安定性向上、帯電気発生防止、帯電量調節等の点から界面活性剤を感光材料に添加することができる。界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤があり、例えば特開平5-333492号公報に記載のものが挙げられる。本発明に用いる界面活性剤としては、フッ素原子含有の界面活性剤が好ましい。特に、フッ素原子含有界面活性剤を好ましく用いることができる。これらのフッ素原子含有界面活性剤は単独で用いても、従来公知の他の界面活性剤と併用しても構わないが、好ましくは従来公知の他の界面活性剤との併用である。これらの界面活性剤の添加量は特に限定されるものではないが、一般的には、 $1\times 10^{-5}$ ~ $1\text{ g/m}^2$ 、好ましくは $1\times 10^{-4}$ ~ $1\times 10^{-1}\text{ g/m}^2$ 、更に好ましくは $1\times 10^{-3}$ ~ $1\times 10^{-2}\text{ g/m}^2$ である。

【0082】

本発明の感光材料は、感光材料をシート状に裁断する工程と、画像形成に応じて光を照射される露光工程と、前記光照射された感光材料を現像する現像工程とにより、画像を形成することができる。露光工程は、裁断工程の前でも後でもよく、また露光しながら裁断してもよい。

本発明の感光材料は、通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される以外に、陰極線（CRT）を用いた定着露光方式にも適している。陰極線管露光装置は、レーザを用いた装置に比べて、簡便でかつコンパクトであり、低コストになる。また、光相や色の調整も容易である。画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に露光を示す各発光体が用いられる。例えば赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか1種、あるいは2種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤、緑、青に限定されず、黄色、棕色、紫色或いは紫外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これらの発光体を混合して白色に発光する陰極線管がしばしば用いられる。

【0083】

感光材料が異なる分光感度分布を有する複数の感光性層を持ち、陰極線管も複数のスペクトル領域の発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して露光から発光させてもよい。各色ごとの画像信号を順次入

10

20

30

40

50

力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカットするフィルムを通して露光する方法（順次露光）を採ってもよく、一般には、順次露光の方が、高解像度の露光像を用いることができるため、露光質化のために好ましい。

【0084】

本発明の感光材料は、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組み合わせた第二高調波発光光源（SHG）等の単色高輝度光を用いたデジタル走査露光方式が好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組み合わせた第二高調波発光光源（SHG）を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

【0085】

このような走査露光装置を使用する場合、本発明の感光材料の分光感度極大波長は、使用した走査露光光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組み合わせて得られるSHG光源では、レーザーの発振波長を半分できるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常の青、緑、赤の3つの波長領域にわたることができる。このような走査露光における露光時間は、画素密度を400dpiとした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては $10^{-4}$ 秒以下、更に好ましくは $10^{-6}$ 秒以下である。

【0086】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、発光波長420nm～460nmの青色レーザーのコヒーレント光により露光する場合に効果を発現し易い。青色レーザーの中でも、青色半導体レーザーを用いることが特に好ましい。発行波長は430nm～450nmであることが、本発明の効果を顕立させる意味で好ましい。レーザー光源として具体的には、波長430～460nmの青色半導体レーザー（2001年3月 第48回応用物理学関係連合講演会で日亜化学発表）、半導体レーザー（発振波長 約1060nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO<sub>3</sub>のSHG結晶により波長変換して取り出した約530nmの緑色レーザー、波長約685nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6738MG）、波長約650nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6501MG）などが好ましく用いられる。

【0087】

上記のような露光を施してから、発色現象を開始するまでのいわゆる潜像時間は、9秒以内の短時間にした場合に、本発明の効果が発現し易い。好ましくは6秒以内の時間で大きな効果が得られる。露光装置と処理機が分離独立したシステムでは、潜像時間は長くなるために本発明の効率は発現しにくい。露光装置と処理機が一体化したプリンター、トータルのプリント時間を迅速にしたシステムにおいて、本発明の効果が発現し易い。

【0088】

つぎにカラー現像処理工程について説明する。

本発明の感光材料及び画像形成方法に適用されるカラー現像処理は、カラー現像工程、脱銀工程、水洗又は安定溶工程及び乾燥工程からなり、各工程間にはリンス工程、中間水洗工程、中和工程などの補助的な工程を挿入することもできる。脱銀工程は漂白定着液による一工処理によって行われる。また、水洗工程に代わる水洗代替安定溶のほかに画像安定化を目的とする画像安定溶を水洗又は安定溶工程と乾燥工程の間に設けることもできる。

【0089】

ここで、カラー現像時間（即ちカラー現像工程を行う時間）は4.5秒以下が好ましく、より好ましくは3.0秒以下、さらに好ましくは2.8秒以下、特に好ましくは2.5秒以下6秒以上、最も好ましくは2.0秒以下6秒以上である。同様に、漂白定着時間（即ち漂白定着

工程を行う時間)は30秒以下1秒以上であり、好ましくは28秒以下、さらに好ましくは25秒以下6秒以上、特に好ましくは25秒以下8秒以上である。上記した本発明のハロゲン化鉛感光材料は、カラー現像工程のみ出なく、漂白定着も迅速に行なわれる。また、リンス(水洗又は安定化)時間(即ちリンス工程を行う時間)は、90秒以下が好ましく、より好ましくは30秒以下、さらに好ましくは30秒以下6秒以上である。

【0090】

なお、カラー現像時間とは、感光材料がカラー現像液の中に入ってから次の処理工程の漂白定着液に入るまでの時間をいう。例えば、自動現像機などで処理される場合には、感光材料がカラー現像液中に浸漬されている時間(いわゆる液中時間)と、感光材料がカラー現像液を離れ次の処理工程の漂白定着液に向けて空気を衝き立てられている時間(いわゆる空中時間)との両者の合計をカラー現像時間という。同様に、漂白定着時間とは、感光材料が漂白定着液の中に入ってから次の水洗又は安定液に入るまでの時間をいう。また、リンス(水洗又は安定化)時間とは、感光材料がリンス液(水洗又は安定化液)の中に入ってから乾燥工程に向けて液中にある時間(いわゆる液中時間)をいう。

【0091】

カラー現像工程、漂白定着工程、リンス工程の処理液温度は、一般には30～40℃であるが、迅速処理では、38～60℃が好ましく、より好ましくは40～50℃である。

【0092】

また、リンス液量は、感光材料の特性(例えばカブラー等使用素材による)や用途、リンス液(水洗水)の温度、リンス液(水洗タンク)の段数(段数)、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段内流方式におけるリンス液タンク(水洗タンク)数と水量の関係は、ジャーナル・オブ・ザ・ソサエティ・オブ・モーション・ピクチャー・アンド・テレビジョン・エンジニアーズ(Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers)第64巻、p. 248～253(1955年5月号)に記載の方法で、求めることができる。

通常多段内流方式における段数は3～15が好ましく、特に3～10が好ましい。

【0093】

多段内流方式によれば、リンス液量を大巾に減少でき、タンク内での水の滞留時間増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じるので、その解決策として、後述する防菌防黴剤を含有するリンス液が好ましい。

【0094】

そして、現像処理が施されたハロゲン化銀カラー写真感光材料は、乾燥工程などの後処理が行われる。乾燥工程では、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の画像膜への水分の排込み量を減じる観点から現像処理(リンス工程)を行った後すぐにスクイズローラーや布などで水分を吸収することで乾燥を早めることも可能である。また当然のことではあるが、温度を高くすることや吹きつけノズルの形状を変更し乾燥風を強くすることなどで乾燥を早めることが可能である。更に、特開平3-157650号公報に記載されているように、乾燥風の感光材料への送風角の調整や、排気風の露点方法によっても乾燥を早めることができる。

【0095】

前記した処理工程に使用される処理組成物の構成成分及びそれらから調整される処理液について説明する。構成成分については、特別な場合を除いて、処理組成物(処理剤)、それから希釈される処理液を区別することなく、まとめて記述し、構成成分濃度については、原則として該調製した処理液中の濃度を記すこととする。

【0096】

なお、処理組成物は、使用に際して定められた比率で水などの溶媒と混合されて母液(タンク液)又は補充液が調製されるが、本明細書においては、タンク液と補充液とを区別する格別の意味がない限り、両者を併せて使用液と表現している。

【0097】

10

20

30

40

50

カラー現像処理組成物及びカラー現像液は、カラー現像主薬を含有する。

カラー現像主薬としては、好ましい例は公知の芳香族第1級アミンカラー現像主薬、とくにp-フェニレンジアミン誘導体であり、代表例を以下に示すがこれらに限定されるものではない。

【0098】

- 1) N, N-ジエチル-p-フェニレンジアミン
- 2) 4-アミノ-3-メチル-N, N-ジエチルアニリン
- 3) 4-アミノ-N-(β-ヒドロキシエチル)-N-メチルアニリン
- 4) 4-アミノ-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アニリン
- 5) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アニリン
- 6) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン
- 7) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン
- 8) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)アニリン
- 9) 4-アミノ-N, N-ジエチル-3-(β-ヒドロキシエチル)アニリン
- 10) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-メトキシエチル)アニリン
- 11) 4-アミノ-3-メチル-N-(β-エトキシエチル)-N-エチルアニリン
- 12) 4-アミノ-3-メチル-N-(3-カルバモイルプロピル)-N-プロピルアニリン
- 13) 4-アミノ-N-(4-カルバモイルブチル)-N-プロピル-3-メチルアニリン
- 15) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-ヒドロキシピロリジン
- 16) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-(ヒドロキシメチル)ピロリジン
- 17) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-ピロリジンカルボキサミド

【0099】

上記p-フェニレンジアミン誘導体のうち特に好ましくは例示化合物5)、6)、7)、8)及び12)であり、その中でも化合物5)と8)が好ましい。また、これらのp-フェニレンジアミン誘導体は、固体素材の状態では、通常硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、ナフタレンジスルホン塩、p-トルエンスルホン酸塩などの塩の形である。

処理剤中の芳香族第1級アミン現像主薬含有量は、使用液中の該現像主薬の濃度は現像液1L当たり2ミリモル〜200ミリモル、好ましくは6ミリモル〜100ミリモル、より好ましくは10ミリモル〜40ミリモルとなるように加えられる。

【0100】

カラー現像剤には、対象とする感光材料の種類によって少量の亜硫酸イオンを含んだり、あるいは実質的に含まない場合もあるが、本発明においては、亜硫酸イオンを少量含むことが好ましい。

また、ヒドロキシルアミンを少量含有してもよい。ヒドロキシルアミン（通常塩酸塩や硫酸塩の形で用いるが、以下塩の形を省略する）は、亜硫酸イオンと同様に現像液の保恒剤として作用するが、同時にヒドロキシルアミン自身の現像液活性のために写真特性に影響することもあるので、この添加量も少量に留める必要がある。

【0101】

カラー現像剤には、保恒剤として前記ヒドロキシルアミンや亜硫酸イオンのほかにも、有機保恒剤を添加してもよい。有機保恒剤は、特開昭63-4235号、同63-30845号、同63-21647号、同63-44855号、同63-53551号、同63-43140号、同63-56654号、同63-58346号、同63-43138号、同63-14604号、同63-44557号、同63-44656号、米国特許第3,615,503号、同2,494,903号、特開昭52-143020号、特公昭48-30496号などの各公報又は明細書に開示されている。

【0102】

カラー現像剤には、例えばカラーペーパー用の現像剤は必要に応じて塩素イオンを添加し



てもよい。カラー現像液（とくにカラープリント材料用現像剤）は、通常塩素イオンを $3 \times 10^{-2} \sim 1, 5 \times 10^{-1}$ モル/L含有することが多いが、塩素イオンは、通常現像の副生成物として現像液に放出されるので補充用現像剤には添加不要のことも多い。撮影用の感光材料用の現像剤では塩素イオンを含まなくてもよい。

#### 【0103】

臭素イオンに関しては、カラー現像液中の臭素イオンは、撮影用材料の処理では $1 \sim 5 \times 10^{-2}$ モル/L程度、また、プリント材料の処理では、 $1, 0 \times 10^{-2}$ モル/L以下であることが好ましい。しかし、カラー現像剤には、上記の塩素イオンと同様必要がないことが多い。

#### 【0104】

本発明においては、現像液のpHが9.0～13.5、補充液のpHが9.0～13.5になるように添加されることが好ましく、したがって現像剤及び補充剤には、そのpH値を維持できるようにアルカリ剤、緩衝剤及び必要によっては酸剤を含ませることができる。

#### 【0105】

現像液を調製したときに、上記pHを保持するためには、各種緩衝剤を用いるのが好ましい。緩衝剤としては、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリシジル塩、N、N'-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酸塩、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩、バリン塩、プロリン塩、トリスヒドロキシアミノメタン塩、リシン塩などを用いることができる。特に炭酸塩、リン酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩は、pH 9.0以上の高pH領域での緩衝能に優れ、カラー現像液に添加しても写真性能面への悪影響（カブリなど）がなく、安価であるといった利点を有し、これらの緩衝剤を用いることが特に好ましい。

#### 【0106】

これらの緩衝剤の具体例としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸一ナトリウム、リン酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム（ホウ砂）、四ホウ酸カリウム、α-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、α-ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（5-スルホサリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）などを挙げることができる。しかしながら本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。

緩衝剤は、処理剤から調製した現像液及び補充液とともに1Lあたり0.01～2モル、好ましくは0.1～0.5モルになるように組成物中の添加量が決められる。

#### 【0107】

カラー現像剤には、その他のカラー現像液成分、例えばカルシウムやマグネシウムの沈着防止剤であり、あるいはカラー現像液の安定性向上剤でもある各種キレート剤を添加することもできる。例えば、ニトリロニ酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、N、N'-ニトリロニ酢酸、エチレンジアミン-N、N'、N'-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N、N'、N'-トリメチレンスルホン酸、トランスシクロヘキサジエチレンジアミン四酢酸、1,2-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミンオルトヒドロキシアセリル酸、エチレンジアミンジ琥珀酸（SS体）、N-(2-カルボキシラートエチル)-L-アスパラギン酸、β-アラニンジ酢酸、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチレンジ-1,1-ジホスホン酸、N、N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N、N'-ジ酢酸、1,2-ジヒドロキシベンゼン-4,6-ジスルホン酸等が挙げられる。

これらのキレート剤は必要に応じて2種以上併用しても良い。これらのキレート剤の量は、調製したカラー現像液中の金属イオンを封鎖するのに充分な量であれば良い。例えば1L当たり0.1g～10g程度になるように添加する。

## 【0108】

本発明に係るカラー現像剤には、必要により任意の現像促進剤を添加することもできる。現像促進剤としては、特公昭37-16088号、同37-5087号、同38-7826号、同44-12380号、同45-9019号及び米国特許第3,813,247号等の各公報又は明細書に表わされるチオエーテル系化合物、特公昭37-16088号、同42-25201号、米国特許第3,128,183号、特公昭41-11431号、同42-23883号及び米国特許第3,532,501号等の各公報又は明細書に表わされるポリアルキレンオキサイド、その他1-フェニル-3-ピラゾリドン類又はイミダゾール類を必要に応じて添加することができる。それらの濃度は、処選剤又は顕像液及び補充液ともに1あたり0.001~0.2モル、好ましくは0.01~0.05モルになるように組成物中の添加量が決められる。

## 【0109】

本発明にかかわるカラー現像剤には、必要に応じて、前記ハロゲンイオンのほかに、任意のカブリ防止剤を添加できる。有機カブリ防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリルベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチルベンズイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニンの如き含窒素ヘテロ環化合物を代表例としてあげることができる。

又、カラー現像剤には必要に応じてアルキルスルホン、アールルスルホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤を添加してもよい。それらの濃度は、処選剤から調製した現像液及び補充液ともに1あたり0.001~0.2モル、好ましくは0.01~0.05モルになるように組成物中の添加量が決められる。

## 【0110】

本発明において、必要に応じて、蛍光増白剤を使用することができる。蛍光増白剤としては、ビス(トリアジニルアミノ)スチルベンルスルホン酸化合物が好ましい。ビス(トリアジニルアミノ)スチルベンルスルホン酸化合物としては、公知もしくは市販のニアミノスチルベン系増白剤を用いることができる。公知のビス(トリアジニルアミノ)スチルベンルスルホン酸化合物としては、例えば、特開平6-329936号、同7-140625号、同10-140849号などの公報に記載の化合物が好ましい。市販の化合物としては、例えば、「異色ノート」第9版(色染社)、165~168頁に記載されており、その中に記載されている化合物の中でも、Blankophor BSU liq.及びHakkol BRRが好ましい。

## 【0111】

漂白剤としては、アミノポリカルボン酸(111)錯塩に加えてそのほかの公知の漂白剤も用いることができる。併用できる漂白剤には、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の(111)錯塩、過硫酸塩、過酸化水素などが挙げられる。

## 【0112】

好ましいアミノポリカルボン酸(111)錯塩は、以下に例示されるアミノポリカルボン酸の(111)錯塩である。すなわち、生分解性のあるエチレンジアミンジ琥珀酸(SSH体)、N-(2-カルボキシエチル)-L-アスパラギン酸、β-アラニンジ琥珀酸、メチルイミノジ琥珀酸をはじめ、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、シクロヘキサジアン四酢酸、イミノ二酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸を挙げることができる。これらの化合物はナトリウム、カリウム、チウム又はアンモニウム塩のいずれでもよい。これらの化合物の中で、エチレンジアミンジ琥珀酸(SSH体)、N-(2-カルボキシエチル)-L-アスパラギン酸、β-アラニンジ琥珀酸、エチレンジアミン四酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、メチルイミノ二酢酸はその(111)錯塩が写真性の良好なことから好ましい。これらの(111)錯塩は塩塩の形で使用してもよい。第2塩塩、例えば硫酸第2鉄、塩化第2鉄、硝酸第2鉄、砒酸

第2鉄アンモニウム、偏酸第2鉄などとアミノポリカルボン酸などのキレート剤とを用いて溶液中で鉄(III)錯塩を形成させてもよい。また、キレート剤は鉄(III)錯塩を形成する以上に過剰に用いられる。

#### 【0113】

漂白剤パート中の漂白剤の濃度は、処理組成物から調製した処理液の漂白剤濃度が0.01~1.0モル/L、好ましくは0.03~0.80モル/L、更に好ましくは0.05~0.70モル/L、更に好ましくは0.07~0.50モル/Lとなるように定められる。

#### 【0114】

漂白剤パートには、種々の公知の有機酸(例えば酢酸、乳酸、グリコール酸、琥珀酸、マレイン酸、マロン酸、クエン酸、スルホ琥珀酸、クエン酸、グルタル酸、乳酸など)、有機塩基(例えばイミダゾール、ジメチルイミダゾールなど)あるいは、2-ピコリン酸を始めとする特開平9-211818号公報に記載の一般式(A-a)で表される化合物やコージ酸を始めとする同公報に記載の一般式(B-b)で表される化合物を含有することが好ましい。これら化合物の添加量は、調製した処理液の濃度が1L当たり0.05~3.0モルが好ましく、さらに好ましくは0.05~1.5モルとなるように定められる。

#### 【0115】

漂白剤パートと組み合わせて漂白定着液処理組成物を構成する定着剤パートは、定着剤として、公知の定着剤、即ちチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムなどのチオ硫酸塩、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウムなどのチオシアン酸塩、エチレンビスチオグリコール酸、3,8-ジチア-1,8-オクタンジオールなどのチオエーテル化合物およびチオ尿素系類などの水溶性のハロゲン化銀溶解剤から選択される1種あるいは2種以上を混合して含有させることができる。また、特開昭55-155354号公報に記載された定着剤と多量の灰化カリウムの如きハロゲン化合物などの組み合わせからなる特殊な漂白定着剤も用いることができる。本発明においては、チオ硫酸塩特にチオ硫酸アンモニウム塩の使用が好ましい。定着剤パートの定着剤の濃度は、漂白定着液を調製したときにその調合液1Lあたり0.1~3モルとなるように設計されるのが好ましく、更に好ましくは0.2~2.0モルの範囲に設計される。

#### 【0116】

定着剤パートには、保色剤として亜硫酸塩、亜硫酸塩、メタ亜硫酸塩等の亜硫酸イオン放出化合物や、p-トルエンスルフィン酸、m-カルボキシベンゼンスルフィン酸などのアリールスルフィン酸などを含有するのが好ましい。これらの化合物は亜硫酸イオンやスルフィン酸イオンに換算して約0.02~1.0モル/L(調製した処理液の濃度として)含有させることが好ましい。

#### 【0117】

以下は、漂白剤パートと定着剤パートを混合し、必要があれば若干の水も加えて調製した漂白定着液について述べるが、漂白剤パートと定着剤パートのいずれのパートに含有させておいてもよい漂白定着液組成成分もこの項に含めて説明する。

#### 【0118】

漂白定着液処理組成物の溶解時pH領域は、3~8が好ましく、更に4~8が特に好ましい。pHがこれより低いと脱色性は向上するが、液の劣化及びシアン色素のロイコ化が促進される。逆にpHがこれより高いと脱色が遅れ、かつステインが発生し易くなる。pHを調整するためには、必要に応じて定着剤パート側にアルカリである水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム及び酸性又はアルカリ性緩衝剤等を添加することができる。

#### 【0119】

本発明の漂白定着液処理組成物の構成によって、漂白定着液の補充量は顕著に低減化することが可能で、感光材料1m<sup>2</sup>あたり20~50mlが好ましく、更に好ましくは25ml~45mlであり、最も好ましくは25~40mlである。漂白定着液の補充量は、

漂白剤パートと定着剤パートに分割するのが好ましく、この場合、漂白定着剤の補充量は、上記漂白剤パートと定着剤パートの補充量の総量を指すものである。また、リンス液（流水水及び/又は安定液）の補充量はリンス液全体で50ml～200mlであることが好ましい。

【0120】

定着又は漂白定着を終了したのち水洗代替安定浴や画像安定化用安定浴が用いられることが多いが、これらの浴は、低濃度であって処理剤の効用は大きくはないが、必要があれば処理剤を製造することができる。安定液処理剤には、特開明62-288838号公報に記載のカルシウム、マグネシウムを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号公報に記載のイソシアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、同61-120145号公報に記載の塩素化イソシアゾール酸ナトリウム等の有機系殺菌剤、特開昭61-267761号公報に記載のベンゾトリアゾール、銀イオン、その他漂白剤「防汚防傷の化学」（1986年）三共出版、衛生技術会編、「微生物の滅菌、殺菌、防汚技術」（1982年）工業技術会、日本防汚防傷学会編「防汚防傷新事業」（1986年）に記載の殺菌剤を用いることもできる。

以上で本発明の些はK定着液濃厚処理剤組成物を用いる現像処理方法について説明したので、次にその現像処理を行う現像処理装置について説明する。

【0121】

本発明にかかわる現像処理方法は、自動現像機を用いて行われる。以下に本発明に好ましく用いられる自動現像機について記述する。

本発明において、自動現像機の搬送の線速度が100mm/秒以下であることが好ましい。より好ましくは27.8mm/秒～80mm/秒、特に好ましくは27.8mm/秒～50mm/秒である。

【0122】

カラーペーパー用自動現像機の搬送は、カラーペーパーを最終サイズにカットしてから現像処理を行なう方式（シート型搬送方式）と、長巻で現像処理し、処理後に最終サイズにカットする方式（シネ型搬送方式）とがある。シネ型搬送方式は両端間に2mm程度の感光材料の無駄があるため、シート型搬送方式が好ましい。

【0123】

本発明に関する処理液は、処理槽及び補充液槽で、液が空気と接触する面積（開口面積）はできるだけ小さい方が好ましい。例えば、開口面積（ $\text{cm}^2$ ）を槽中の液体槽（ $\text{cm}^2$ ）で割った値を開口率とすると、開口率は0.01（ $\text{cm}^{-1}$ ）以下が好ましく、0.005以下がより好ましく、特に0.001以下が最も好ましい。

【0124】

また、空気と接触する面積を小さくする為に、処理槽および補充槽では液面に浮かぶ図形または液体の空気非接触手段を設けることが好ましい。

具体的には、プラスチック製の浮きなどを液面に浮かべる方法や、処理液と混ぜらず、また化学反応を起こさない液体で覆うことが好ましい。液体の例としては、流動パラフィン、液状窒素と炭化水素などが好ましい。

【0125】

本発明においては、迅速に処理を行うために、各処理液槽を感光材料が移動する際の空中時間、即ちクロスオーバー時間は短い程良く、好ましくは10秒以下、より好ましくは7秒以下、更に好ましくは5秒以下である。

また、クロスオーバー時間を短縮し、かつ処理後の滲入を防止するために、滲入防止板を取り付けたクロスオーバーラックの構造が好ましい。

【0126】

クロスオーバー時間を全くなくする方法として、特開2002-55422号記載のブレードによる液中搬送構造を用いることが特に好ましい。この方法では、処理槽間にブレードを設け、液漏れを防止し、感光材料は通過させることで、クロスオーバー時間をゼロにできる。

10

20

30

40

50

このブレードによる液中搬送構造に、特願2001-147814号記載の液循環方向を下方向に流す液循環構造、循環系に多孔材質ブリーフ状フィルターを設置することが特に好ましい。

#### 【0127】

本発明にかかわる各処理液には、処理液の蒸発分に相当する水を供給する、いわゆる蒸発補正を行うことが好ましい。特に、カラー現像液や漂白定着液において好ましい。

このような水の補充を行う具体的方法としては、特に制限はないが、中でも特開平1-254959号や同1-254960号公報記載の漂白定着槽とは別のモニター水槽を設け、モニター水槽内の水の蒸発量を求め、この水の蒸発量から漂白定着槽における水の蒸発量を算出し、この蒸発量に比例して漂白定着槽に水を補充する方法や液レベルセンサーやオーバフローセンサーを用いた蒸発補正方法が好ましい。最も好ましい蒸発補正方法は、蒸発分に相当する水を予想して加えるもので、日本発明協会公開技報94-49925号1頁右欄26行目～同3頁左欄28行目に記載されているように自動現像槽の運転時間、停止時間及び温調時間の情報に基づいて予め求められた係数により計算された加水量を添加するものである。

#### 【0128】

また、蒸発量を減少させる工夫も必要であり、開口面積を小さくしたり、排気ファンの風量を調節することが要求される。例えば、カラー現像液の好ましい開口率は前記した通りであるが、他の処理液においても同様に開口面積を低下させることが好ましい。

蒸発量を減少させる手段として、特開平6-110171号記載の「処理槽の上層空間の湿度を80％RH以上に保持する」ことが特に好ましく、上記公報の図1、2記載の蒸発防止ラック及びローラー自動洗浄機構を有することが特に好ましい。温調時の蒸発防止のために排気ファンが通常取付けられているが、好ましい排気量としては毎分 $0.1\text{ m}^3 \sim 1\text{ m}^3$ であり、特に好ましくは、 $0.2\text{ m}^3 \sim 0.4\text{ m}^3$ である。

#### 【0129】

感光材料の乾燥条件も処理液の蒸発に影響する。乾燥方式としては、セラミック温風ヒーターを用いるのが好ましく、供給風量としては毎分 $4\text{ m}^3 \sim 20\text{ m}^3$ が好ましく、特に $6\text{ m}^3 \sim 10\text{ m}^3$ が好ましい。

セラミック温風ヒーターの加熱防止用サーモスタットは、風熱によって動作させる方式が好ましく、取付け位置は、放熱フィンや伝熱部を避けて、低下または風上に取りつけるのが好ましい。乾燥温度は、処理される感光材料の含水率によって調整することが好ましく、APSフオーマット及び35mm幅のフィルムでは45～55℃、プロミニフィルムでは55～65℃が最適である。乾燥時間は5秒～2分が好ましく、特に5秒～60秒がより好ましい。

#### 【0130】

##### 【実施例】

以下に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0131】

##### 実施例1

(乳剤B-1の調製)

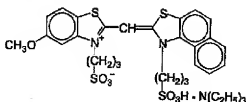
攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当量 $0.54\text{ }\mu\text{m}$ 、変動係数10％の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が80％の時点から90％の時点にかけて、臭化カリウム（出来上りのハロゲン化銀1モルあたり2.5モル％）および $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ を出来上りのハロゲン化銀1モルあたりRu量が $2 \times 10^{-2}$ モルになる量添加した。硝酸銀の添加が83％の時点から88％の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ を出来上りのハロゲン化銀1モルあたりIr量が $5 \times 10^{-2}$ モルになる量を添加した。更に硝酸銀の添加が92％の時点から98％の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{Ir}(5\text{-methylthiazole})\text{Cl}_5]$ を出来上りのハロゲン化銀1モルあたりIr量が $5.4 \times 10^{-2}$ モルになる量

および  $K_2 [Ru(H_2O)_4Cl_2]$  水溶液を出来上りのハロゲン化銀 1 モルあたり  $Ru$  量が  $2.2 \times 10^{-6}$  モルになる量を添加した。得られた乳剤に炭塩処理を施した後、ゼラチンを加え稀分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムと増感色素 A および増感色素 B を添加し、増感剤として硫化金コロイド分散物を用い最適になるように熟成した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 B-1 とした。

【0132】

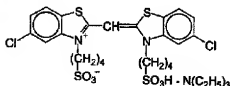
【化6】

(増感色素A)



10

(増感色素B)



20

【0133】

(乳剤 B-2 の調製)

乳剤 B-1 において、硝酸銀の添加が 94% 終了した時点で沃化カリウム (出来上りのハロゲン化銀 1 モルあたり 0.3 モル%) を添加したことの異なる乳剤を調製し、これを乳剤 B-2 とした。

30

【0134】

(乳剤 B-3 の調製)

乳剤 B-1 の化学増感終了時に、更に 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、及び 1-(4-メトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを添加したことの異なる乳剤を調製し、これを乳剤 B-3 とした。

【0135】

(乳剤 B-4 の調製)

乳剤 B-2 の化学増感終了時に、更に 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、及び 1-(4-メトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを添加したことの異なる乳剤を調製し、これを乳剤 B-4 とした。

40

【0136】

(乳剤 G-1 の調製)

提昇したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当銀 0.40  $\mu m$ 、変動係数 10% の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が 80% の時点から 90% の時点にかけて、 $K_4 [Ru(CN)_6]$  を出来上りのハロゲン化銀 1 モルあたり  $Ru$  量が  $3.6 \times 10^{-5}$  モルになる量を添加した。硝酸

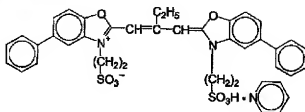
50

銀の添加が80%の時点から100%の時点にかけて、臭化カリウム（出来上りのハロゲン化銀1モルあたり4モル%）を添加した。硝酸銀の添加が83%の時点から88%の時点にかけて、 $K_2[IrCl_6]$ を出来上りのハロゲン化銀1モルあたり1量が $1 \times 10^{-9}$ モルになる量を添加した。更に硝酸銀の添加が92%の時点から98%の時点にかけて、 $K_2[Ir(5\text{-methylthiazole})Cl_4]$ 水溶液を出来上りのハロゲン化銀1モルあたりIr量が $5.4 \times 10^{-7}$ モルになる量および $K_2[Ir(H_2O)Cl_4]$ 水溶液を出来上りのハロゲン化銀1モルあたりIr量が $2.2 \times 10^{-8}$ モルになる量を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加し、増感剤として酸化金コロイド分散物を用い最適になるように熟成した。更に増感色素D、および臭化カリウムを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤G-1とした。

【0137】

【化7】

(増感色素D)



【0138】

(乳剤G-2の調製)

乳剤G-1において、硝酸銀の添加が91%終了した時点で臭化カリウム（出来上りのハロゲン化銀1モルあたり0.2モル%）を添加したことのみ異なる乳剤を調製し、これを乳剤G-2とした。

【0139】

(乳剤G-3の調製)

乳剤G-1の化学増感終了時に、更に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、及び1-(4-メトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを添加したことのみ異なる乳剤を調製し、これを乳剤G-3とした。

【0140】

(乳剤G-4の調製)

乳剤G-2の化学増感終了時に、更に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、及び1-(4-メトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを添加したことのみ異なる乳剤を調製し、これを乳剤G-4とした。

【0141】

(乳剤R-1の調製)

攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と臭化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径0.35 $\mu$ m、変動係数10%の立方体高感化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、 $K_4[Ru(CN)_6]$ を出来上りのハロゲン化銀1モルあたりRu量が $3.0 \times 10^{-8}$ モルになる量を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から100%の時点にかけて、臭化カリウム（出来上りのハロゲン化銀1モルあたり4モル%）を添加した。硝酸銀の添加が83%の時点から88%の時点にかけて、 $K_2[IrCl_6]$ を出来上りのハロゲン化銀1モルあたりIr量が $1 \times$

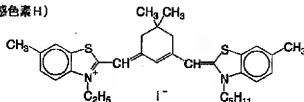
$1.0 \times 10^{-9}$  モルになる量を添加した。更に弱酸鹽の添加が 9.2 % の時点から 9.8 % の時点にかけて、 $K_2 [Ir (5-methylthiazole) Cl_4]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 1 重量が  $5.4 \times 10^{-7}$  モルになる量および  $K_2 [Ir (H_2O) Cl_5]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 1 重量が  $2.2 \times 10^{-8}$  モルになる量を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加し、硫酸増感剤としてチオ硫酸ナトリウム水和物と金増感剤としてビス (1, 4, 5-トリメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオラート) オーレート (1) テトラフルオロボレータを用い最適になるように熟成した。更に増

感色素 H、化合物 I および臭化カリウムを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 R-1 とした。

【0142】

【化 8】

(増感色素 H)

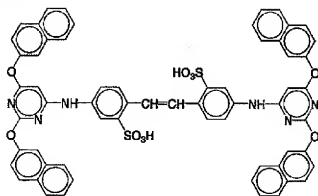


20

【0143】

【化 9】

(化合物 I)



30

40

【0144】

(乳剤 R-2 の調製)

乳剤 R-1 において、弱酸鹽の添加が 9.1 % 終了した時点で沃化カリウム (出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0.2 モル %) を添加したことのみ異なる乳剤を調製し、これを乳剤 R-2 とした。

【0145】

(乳剤 R-3 の調製)

乳剤 R-1 の化学増感終了時に、更に 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-

50



(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、及び1-(4-メトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを添加したことのみ異なる乳剤を調製し、これを乳剤R-3とした。

【0146】

〔乳剤R-4の調製〕

乳剤R-2の化学増感終了時に、更に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、及び1-(4-メトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを添加したことのみ異なる乳剤を調製し、これを乳剤R-4とした。

【0147】

紙の両面をポリエチレン樹脂で被覆してなる支持体の表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、さらに第一層〜第七層の写真構成層を順次作製して、以下に示す層構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料の試料を作製した。各写真露光用の塗布液は、以下のようにして調製した。

【0148】

第一層塗布液調製

イエローカブラー(E x Y) 57 g、色像安定剤(C p d-1) 7 g、色像安定剤(C p d-2) 4 g、色像安定剤(C p d-3) 7 g、色像安定剤(C p d-8) 2 gを溶媒(S o l v-1) 21 g及び酢酸エチル80 mlに溶解し、この液を4 gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む23.5質量%ゼラチン水溶液220 g中に高速攪拌乳化機(ディゾルバー)で乳化分散し、水を加えて900 gの乳化分散物Aを調製した。

一方、前記乳化分散物Aと乳剤B-1を混合溶解し、後記組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は、銀量換算塗布量を示す。

【0149】

第二層〜第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3, 5-ジクロロ-4-トリアジンナトリウム塩(H-1)、(H-2)、(H-3)を用いた。また、各層にA b-1、A b-2、A b-3、及びA b-4をそれぞれ含量が15.0 mg/m<sup>2</sup>、60.0 mg/m<sup>2</sup>、5.0 mg/m<sup>2</sup>及び10.0 mg/m<sup>2</sup>となるように添加した。

【0150】

【化10】

10

20

30

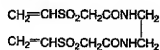
## (H-1) 硬膜剤



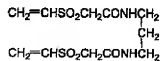
(ゼラチン当り 1.4質量%使用)

10

## (H-2) 硬膜剤



## (H-3) 硬膜剤



20

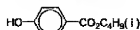
【0151】

【化11】

## (A b-1) 防菌剤



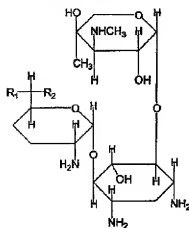
## (A b-2) 防菌剤



## (A b-3) 防菌剤



## (A b-4) 防菌剤



a, b, c, dの1:1:1:1混合物(モル比)

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
a	—CH <sub>3</sub>	—NHCH <sub>3</sub>
b	—CH <sub>3</sub>	—NH <sub>2</sub>
c	—H	—NH <sub>2</sub>
d	—H	—NHCH <sub>3</sub>

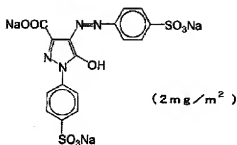
## 【0152】

また、緑感性乳剤層および赤感性乳剤層に対し、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれハロゲン化銀1モル当り $1.0 \times 10^{-3}$ モルおよび $5.9 \times 10^{-4}$ モル添加した。さらに、第二層、第四層および第六層にも1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれ $0.2 \text{ mg/m}^2$ 、 $0.2 \text{ mg/m}^2$ および $0.6 \text{ mg/m}^2$ となるように添加した。

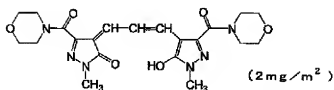
赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体ラテックス(質量比1:1、平均分子量2000000~4000000)を $0.05 \text{ g/m}^2$ 添加した。また、第二層、第四層および第六層にカチコール-3、5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ $6 \text{ mg/m}^2$ 、 $6 \text{ mg/m}^2$ 、 $1.8 \text{ mg/m}^2$ となるように添加した。また、イラジエーション防止のために、以下の染料(カッコ内は塗布量を表す)を添加した。

## 【0153】

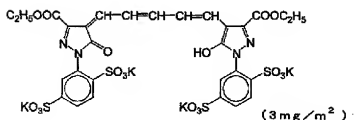
## 【化12】



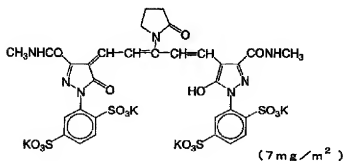
16



20



30



40

【0154】

(層構成)

以下に、各層の構成を示す。数字は塗布量 (g/m<sup>2</sup>) を表す。ハロゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

〔第一層〕のポリエチレン樹脂に白色顔料 (TiO<sub>2</sub> : 含有率16質量%、ZnO : 含有率4質量%) と蛍光増白剤 (4, 4'-ビス (5-メチルベンゾオキサゾール) スチルベ

50

ン、含有率0.03質量%）、青味染料（群青）を含む]

第一層（青感性乳剤層）

乳剤B-1	0.24	
ゼラチン	1.00	
イエローカブラー（E x Y）	0.48	
色像安定剤（C p d-1）	0.06	
色像安定剤（C p d-2）	0.03	
色像安定剤（C p d-3）	0.06	
色像安定剤（C p d-8）	0.02	
溶媒（S o l v-1）	0.17	10

【0155】

第二層（混色防止層）

ゼラチン	0.50	
混色防止剤（C p d-4）	0.05	
色像安定剤（C p d-5）	0.01	
色像安定剤（C p d-6）	0.06	
色像安定剤（C p d-7）	0.01	
溶媒（S o l v-1）	0.03	
溶媒（S o l v-2）	0.11	

【0156】

第三層（緑感性乳剤層）

乳剤G-1	0.14	
ゼラチン	1.36	
マゼンタカブラー（E x M）	0.15	
紫外線吸収剤（U V-A）	0.14	
色像安定剤（C p d-2）	0.02	
色像安定剤（C p d-4）	0.002	
色像安定剤（C p d-6）	0.09	
色像安定剤（C p d-8）	0.02	
色像安定剤（C p d-9）	0.03	30
色像安定剤（C p d-10）	0.01	
色像安定剤（C p d-11）	0.0001	
溶媒（S o l v-3）	0.11	
溶媒（S o l v-4）	0.22	
溶媒（S o l v-5）	0.20	

【0157】

第四層（混色防止層）

ゼラチン	0.36	
混色防止剤（C p d-4）	0.03	
色像安定剤（C p d-5）	0.006	40
色像安定剤（C p d-6）	0.05	
色像安定剤（C p d-7）	0.004	
溶媒（S o l v-1）	0.02	
溶媒（S o l v-2）	0.08	

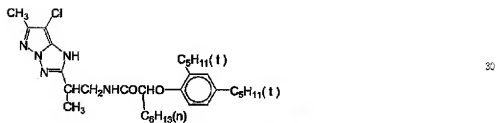
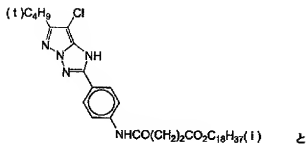
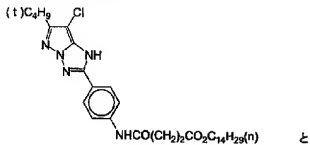
【0158】

第五層（赤感性乳剤層）

乳剤R-1	0.12	
ゼラチン	1.11	
シアンカブラー（R x C-2）	0.13	
シアンカブラー（R x C-3）	0.03	50



(E x M) マゼンタカラー

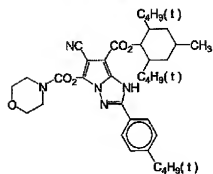


の40:40:20混合物(モル比)

【0162】

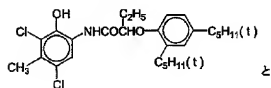
【化 15】

## (E x C-2) シアンカブラー

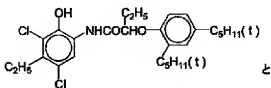


10

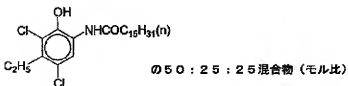
## (E x C-3) シアンカブラー



20



30



の 50 : 25 : 25 混合物 (モル比)

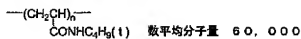
40

[ 0 1 6 3 ]

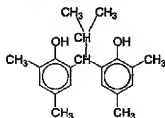
[ 化 1 6 ]



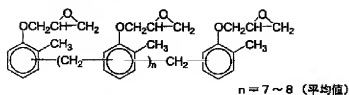
## (C p d - 1) 色像安定剂



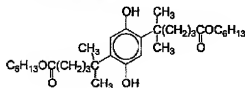
## (C p d - 2) 色像安定剂



## (C p d - 3) 色像安定剂



## (C p d - 4) 混色防止剂

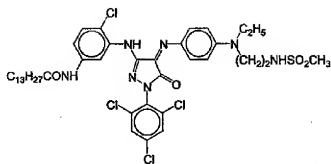


【0164】

【化17】

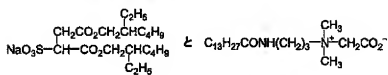


(C p d - 1 1 )



10

(C p d - 1 3) 界面活性剤



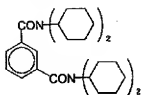
20

の 7 : 3 混合物 (モル比)

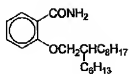
【 0 1 6 6 】

【 化 1 9 】

(C p d-14)

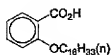


(C p d-15)

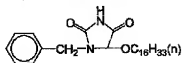


10

(C p d-16)

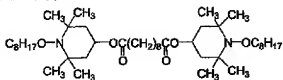


(C p d-17)



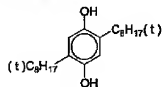
20

(C p d-18)



30

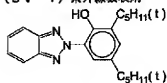
(C p d-19) 混色防止剤



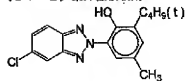
[0167]  
[化20]

40

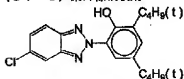
(UV-1) 紫外線吸収剤



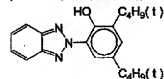
(UV-2) 紫外線吸収剤



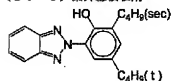
(UV-3) 紫外線吸収剤



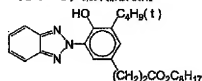
(UV-4) 紫外線吸収剤



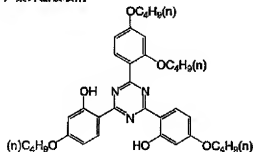
(UV-5) 紫外線吸収剤



(UV-6) 紫外線吸収剤



(UV-7) 紫外線吸収剤



UV-A : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4=4/2/2/3 の混合物 (質量比)

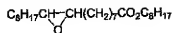
UV-B : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4/UV-5/UV-6=9/3/3/4/5/3 の混合物 (質量比)

UV-C : UV-2/UV-3/UV-6/UV-7=1/1/1/2 の混合物 (質量比)

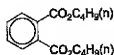
[ 0 1 6 9 ]

[ 化 2 1 ]

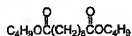
(Solv-1)



(Solv-2)



(Solv-3)

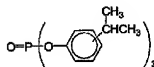


(Solv-4)

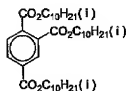


10

(Solv-5)

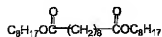


(Solv-7)



20

(Solv-8)



【0169】

【化22】

30

(S1-4)



40

【0170】

以上のようにして得られた試料を、試料101とした。試料101とは各乳剤層の乳剤をそれぞれ表2のように替えた試料も同様に作製し試料102から108とした。

【0171】

【表2】

表2

試料名	BL乳剤 g/m <sup>2</sup>		GL乳剤 g/m <sup>2</sup>		RL乳剤 g/m <sup>2</sup>		総塗布重量 g/m <sup>2</sup>
	乳剤名	銀換算塗布量	乳剤名	銀換算塗布量	乳剤名	銀換算塗布量	
101	B-1	0.24	G-1	0.14	R-1	0.12	0.50
102	B-1	0.19	G-1	0.12	R-1	0.10	0.41
103	B-2	0.24	G-2	0.14	R-2	0.12	0.50
104	B-2	0.19	G-2	0.12	R-2	0.10	0.41
105	B-3	0.24	G-3	0.14	R-3	0.12	0.50
106	B-3	0.19	G-3	0.12	R-3	0.10	0.41
107	B-4	0.24	G-4	0.14	R-4	0.12	0.50
108	B-4	0.19	G-4	0.12	R-4	0.10	0.41

【0172】

試料は各写真形成層塗布液を塗布し感光材料とした後25℃55%RHのもとで10日間保存した後、シート状に裁断したものを搬送しながら、以下の露光、現像処理、重像処理ムラの評価を行った。

【0173】

（光線A）

レーザー光源としては、半導体レーザー（発振波長 約940nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO<sub>3</sub>のSHG結晶により波長変換して取り出した約470nmの青色レーザー、半導体レーザー（発振波長 約1060nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO<sub>3</sub>のSHG結晶により波長変換して取り出した約530nmの緑色レーザーおよび波長約850nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. H1.6501MG）を用いた。3色のそれぞれのレーザー光はポリゴンミラーにより走査方向に対して垂直方向に移動し、試料上に、順次走査露光できるようにした。半導体レーザーの強度による光量変動は、バルチエ素子を利用して強度が一定に保たれることで抑えられている。実効的なビーム径は、80μmで、走査ピッチは42.3μm（600dpi）であり、1回素子あたりの平均露光時間は、 $1.7 \times 10^{-7}$ 秒であった（富士写真フイルム（株）フロンティア370）。

予め標準グレー出力用キャリブレーションを行って、均一グレー濃度の試料になるように露光した。

【0174】

以下に処理工程を示す。

【処理】

下記処理工程にて使用した発色現像補充液の容量が発色現像タンク容量の0.5倍となるまで試料10を用いて連続処理を行った。

【0175】

処理工程	温度	時間	補充量*
発色現像	45.0℃	16秒	45mL
漂白定着	40.0℃	16秒	35mL
リンス1	40.0℃	8秒	—
リンス2	40.0℃	8秒	—
リンス3 **	40.0℃	8秒	—
リンス4	38.0℃	8秒	121mL
乾燥	80.0℃	16秒	—

（注）\*感光材料1m<sup>2</sup>あたりの補充量

10

20

30

40

50

※富士写真フイルム（株）製リンスクリーニングシステム R C 5 0 D をリンス（3）に装着し、リンス（3）からリンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール（R C 5 0 D）へ送る。同槽で送られた透過水はリンスに供給し、濃縮液はリンス（3）に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は 5 0 ～ 3 0 0 m L / 分を維持するようにポンプ圧を調整し、1 日 1 0 時間循環循環させた。リンスは（1）から（4）への 4 タンク向流方式とした。

【0176】

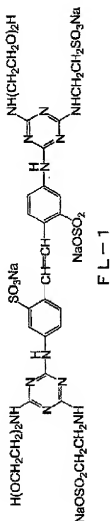
各地理液の組成は以下の通りである。

【発色現像液】	【タンク液】	【補充液】	
水	800mL	600mL	10
蛍光増白剤（FL-1）	5.0g	8.5g	
トリイソプロパノールアミン	8.8g	8.8g	
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	20.0g	20.0g	
エチレンジアミン4酢酸	4.0g	4.0g	
亜硫酸ナトリウム	0.10g	0.50g	
塩化カリウム	10.0g	—	20
4,5-ジヒドロキシベンゼン			
1,3-ジスルホン酸ナトリウム	0.50g	0.50g	
ジナトリウム-N,N'-ビス（スルホナート エチル）ヒドロキシルアミン	8.5g	14.5g	
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N- （β-メタンスルホンアミドエチル）アニリン			
・3/2 硫酸塩・モノハイドレート	10.0g	22.0g	30
炭酸カリウム	26.3g	26.3g	
水を加えて全量	1000mL	1000mL	
pH（25℃、硫酸とKOHで調整）	10.35	12.6	

【0177】



[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]	
水	800mL	800mL	
チオ硫酸アンモニウム (750g/mL)			
	107mL	214mL	
コハク酸	29.5g	59.0g	
エチレンジアミン4酢酸鉄 (II) アンモニウム			
	47.0g	94.0g	10
エチレンジアミン4酢酸	1.4g	2.8g	
硝酸 (67%)	17.5g	35.0g	
イミダゾール	14.6g	29.2g	
亜硫酸アンモニウム	16.0g	32.0g	
メタ重亜硫酸カリウム	23.1g	46.2g	
水を加えて全量	1000mL	1000mL	
pH (25℃, 硝酸とアンモニア水で調整)	6.00	6.00	20
【C178】			
[リンス液]	[タンク液]	[補充液]	
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02g	0.02g	
脱イオン水 (電導度5 $\mu$ S/cm以下)	1000mL	1000mL	
pH (25℃)	6.5	6.5	
【O179】			
【化23】			
			30



10

20

30

## 【0180】

富士写真フイルム（株）製ミニラボプリンタープロセッサー フロンティア 330 を用いた。このプリンタープロセッサーは、シート搬送方式で上記の感光露光装置が搭載されている。ただし、工程時間を可変とするために必要により改造ラックを用いた。本実施例では、発色現像時間、漂白定着時間を一定（16 秒）に保ちつつ（カラー現像及び漂白定着処理槽の処理ラックを改造）、搬送速度を変化させ、各搬送速度における濃度ムラの評価を行った。

なお、リンス処理槽及び処理ラックは、特開 2002-55422 号に記載のブレード搬送方式に改造し、液循環を下方に変え、タンク底部にブリーツ状の循環フィルターを装着した。

各搬送速度における各試料の濃度ムラ評価は、以下の方法で行った。その結果を表 3 にまとめた。

40

50

## 【0181】

各試料につき20枚のグレー画像を得た。

各グレー画像は、以下の基準に照らして客観評価した。

○：全般にグレー画像が均一でほとんどムラが無いが、または画像ムラがあると認められる試料は1割未満である。

○：画像ムラがあると認められる試料は1割程度あるが、プリント仕上がりに影響するレベルのムラはない。

△：画像ムラがあると認められる試料は1割程度ある。

×：画像ムラがあると認められる試料は1割を超える。

××：画像ムラがあると認められる試料は3割を超える。

×××：画像ムラがあると認められる試料は5割を超える。

## 【0182】

得られた結果を表3に示した。本実施例の前送搬送型現像処理システムにおいて、一般式(1)で表される化合物を含有しない比較用の試料101～104を高速搬送(27.8 mm/sec以上)処理することにより画像ムラが著しく発生するが、本発明の試料105～108では発生せず(試料105が○、他は◎)、安定な品質のプリントを提供することができることが示された。

## 【0183】

表3

試料名	シート搬送速度 (mm/sec)			
	25.0	27.8	36.0	50.0
試料101	××	×××	×××	×××
試料102	×	×	×××	×××
試料103	×	×	×	×××
試料104	×	×	×	×
試料105	×	○	○	○
試料106	×	◎	◎	◎
試料107	△	◎	◎	◎
試料108	△	◎	◎	◎

## 【0184】

## 実施例2

実施例1の試料を用いて、シート搬送速度は、27.8 mm/sec一定に保ち、ラックの変更により、漂白定着処理の時間を変えて処理した後、処理済み試料の濃度ムラを評価した。その結果、本発明の感光材料試料は漂白定着処理30秒以内で処理した場合には、すべて◎か、○の評価ランクであり、漂白定着工程の迅速化に取っても本発明は効果が大い

## 【0185】

## 実施例3

実施例1では、乳剤の金増感剤として酸化金コロイド分散物、またはビス(1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオレート)オーレート(1)テトラフルオロオーレートを用いて行ったが、代わりに金(1)チオマンノースを用いて金増感を行い、その他は、すべて実施例1と同様に実施した結果、実施例1よりもさらに濃度ムラが少なくなる結果が得られた。

## 【0186】

## 【発明の効果】

乳剤層が1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール誘導体を含むし、かつ高強化銀型の本発明の感光材料は、シート形態で高速搬送処理という本発明の画像形成方法を行なった場合にも歪歪ムラの少ない写真が得られる。しかもシート形態で高速搬送処理に伴う高歪歪かつ歪曲に写真（カラープリント）を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 C 11/00

F 1

G 0 3 C 7/42

G 0 3 C 11/00 5 0 1

デマコード (参考)

(72)発明者 落合 美郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 青田 和郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2B016 B000 B004 B001 B000 B02 B04

2B023 B400 B402 C015